材料科学与技术丛书

（第9卷）

# 玻璃与非晶态材料

科学出版社

材料科学与技术丛书(第9卷)

R. W. 卡恩　P. 哈森　E. J. 克雷默　主编

# 玻璃与非晶态材料

〔法〕J. 扎齐斯基　主编

干福熹　侯立松　等 译

科学出版社

2001

图字：01-97-1620号

图书在版编目（CIP）数据

玻璃与非晶态材料/〔法〕J. 扎齐斯基主编，干福熹、侯立松等译. -北京：科学出版社，2001
（材料科学与技术丛书：第9卷）
书名原文：Glasses and Amorphous Materials
ISBN 7-03-007804-7

Ⅰ.玻… Ⅱ.①扎… ②干… ③侯… Ⅲ.①玻璃-材料 ②非晶态-材料 Ⅳ.TQ171.4

中国版本图书馆CIP数据核字（1999）第34606号

科学出版社 出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码：100717
中国科学院印刷厂 印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销
*
2001年2月第一版 开本：787×1092 1/16
2001年2月第一次印刷 印张：46 1/2
印数：1—2 500 字数：1 080 000

定价：98.00元

# 《材料科学与技术》丛书
# 中文版编委会

# 总 译 序

20世纪80年代末，英国剑桥大学的R. W. 卡恩教授、德国哥丁根大学的P. 哈森教授和美国康乃尔大学的E. J. 克雷默教授共同主编了《材料科学与技术》(Materials Science and Technology) 丛书。该丛书是自美国麻省理工学院于80年代中期编写的《材料科学与工程百科全书》(Encyclopedia of Materials Science and Engineering) 问世以来的又一部有关材料科学和技术方面的巨著。该丛书全面系统地论述了材料的形成机理、生产工艺及国际公认的科研成果，既深刻阐述了有关的基础理论，具有很高的学术水平，又密切结合生产实际，实用价值较强。

该丛书共19卷 (23分册)，分三大部分：第1—6卷主要阐述材料科学的基础理论；第7—14卷重点介绍材料的基本性能及实际应用；第15—19卷则着重论述材料的最新加工方法和工艺。

该丛书覆盖了现代材料科学的各个领域，系统而深入地对材料科学和技术的各个方面进行了精辟的论述，并附以大量图表加以说明，使其内容更加全面、翔实，论述也比较严谨、简洁。

有400余名国际知名学者、相关领域的学术带头人主持或参加了该丛书的撰写工作，从而使该丛书具有很高的机威性和知名度。

该丛书各卷都附有大量参考文献，从而为科技工作者进一步深入探讨提供了便利。

随着我国科学技术的飞速发展，我国从事与材料有关研究的科技人员约占全部科技人员的1/3，国内现有的有关材料科学方面的著作远远满足不了广大科技人员的需求。因此，把该丛书译成中文出版，不但适应我国国情，可以满足广大科技人员的需要，而且必将促进我国材料科学技术的发展。

基于此，几年前我们就倡议购买该丛书的版权。科学出版社与德国VCH出版社经过谈判，于1996年10月达成协议，该丛书的中文版由科学出版社独家出版。

为使该丛书中文版尽快与广大读者见面，我们成立了以师昌绪、柯俊、R. W. 卡恩为主编，各分卷主编为编委的中文版编委会。为保证翻译质量，各卷均由国内在本领域学术造诣较深的教授或研究员主持有关内容的翻译与审核工作。

本丛书的出版与中国科学院郭传杰研究员的帮助和支持是分不开的，他

作为长期从事材料科学研究的学者，十分理解出版本丛书的重大意义，购买本丛书版权的经费问题就是在他的大力协助下解决的，特此对他表示感谢。另外，本丛书中文版的翻译稿酬由各卷主编自筹，或出自有关课题组和单位，我们对他们给予的支持和帮助表示衷心的谢意。

我们还要感谢中国科学院外籍院士、英国皇家学会会员R. W. 卡恩教授，他以对中国人民的诚挚友谊和对我国材料科学发展的深切关怀，为达成版权协议做出了很大努力。

材料是国民经济发展、国力增强的重要基础，它关系着民族复兴的大业。最近几年，我国传统材料的技术改造，以及新型材料的研究正在蓬勃展开。为适应这一形势，国内科技界尽管编著出版了不少材料科学技术方面的丛书、工具书等，有的已具有较高水平，但由于这一领域的广泛性和迅速发展，这些努力还是不能满足科技工作者进一步提高的迫切要求，以及我国生产和研究工作的需要。他山之石，可以攻玉。在我国造诣较深的学者的共同努力下，众煦漂山，集腋成裘，将这套代表当代科技发展水平的大型丛书译成中文。我们相信，本丛书的出版，必将得到我国广大材料科技工作者的热烈欢迎。

为了使本丛书尽快问世，原著插图中的英文说明一律未译，各卷索引仍引用原著的页码，这些页码大致标注在与译文相应的位置上，以备核查。

由于本丛书内容丰富，涉及多门学科，加之受时间所限，故译文中难免存在疏漏及不足之处，请读者指正。

师昌绪

柯　俊

1998年3月于北京

# 丛书序

材料是多种多样的，如金属、陶瓷、电子材料、塑料和复合材料，它们在制备和使用过程中的许多概念、现象和转变都惊人地相似。诸如相变机理、缺陷行为、平衡热力学、扩散、流动和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中的电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学或磁自旋等的概念，不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为，而且也用来说明初看起来毫不相干的其它材料的行为。

正是由于各材料之间相互有机联系而诞生的材料科学，现在已成为一门独立的学科以及各组成学科的聚集体。这本新的丛书就是企图阐明这一新学科的现状，定义它的性质和范围，以及对它的主要组成论题提供一个综合的概述。

材料技术（有时称材料工程）更注重实际。材料技术与材料科学相互补充，主要论及材料的工艺。目前，它已变成一门极复杂的技艺，特别是对新的学科诸如半导体、聚合物和先进陶瓷（事实上对古老的材料）也是如此。于是读者会发现，现代钢铁的冶炼与工艺已远超越古老的经验操作了。

当然，其它的书籍中也会论及这些题目，它们往往来自百科全书、年报、专题文章和期刊的个别评论之中。这些内容主要是供专家（或想成为专家的人）阅读。我们的目的并非是贬低同行们在材料科学与技术方面的这些资料，而是想创立自己的丛书，以便放在手边经常参考或系统阅读；同时我们尽力加快出版，以保证先出的几卷与后出的几卷在时效方面有所衔接。个别的章节是较之百科全书和综述文章讨论得更为详细，而较之专题文章为简略。

本丛书直接面向的广大读者，不仅包括材料科学工作者和工程师，而且也针对活跃在其它学科诸如固体物理、固体化学、冶金学、建筑工程、电气工程和电子学、能源技术、聚合物科学与工程的人们。

本丛书的分类主要基于材料的类型和工艺模式，有些卷着眼于应用（核材料、生物材料），有些卷则偏重于性能（相变、表征、塑性变形和断裂）。有些题材的不同方面有时会被安排在两卷或多卷中，而有些题材则集中于一专卷内（如有关腐蚀的论述就是编在第7卷的一章中，有关粘结的论述则是编在第12卷的一章中）。编者们特别注意到卷内与卷间的相互引证。作为一个整体，本丛书完成时将刊出一卷累积的索引，以便查阅。

我们非常感谢VCH出版社的编辑和生产人员，他们为收集资料并最后出书，对这样繁重的任务作出了大量而又高效的贡献。对编辑方的Peter Gregory

博士和 Deborah Hollis 博士、生产方的 Hans-Jochen Schmitt 经济学工程师表示我们的特别谢意。我们亦感谢 VCH 出版社的经理们对我们的信任和坚定的支持。

R. W. 卡恩 (Cambridge)
P. 哈森 (Göttingen)
E. J. 克雷默 (Ithaca)
1991 年 4 月

# 前　言

玻璃 (glasses) 和无定形固体 (amorphous solids) 实质上都是非晶态材料 (non-crystalline materials)。在某些情况下，玻璃态 (glassy)、无定形态 (amorphous) 和非晶态 (non-crystalline) 这三个术语是同义词；而在另一些场合，玻璃只是非晶态固体的一个分支，它具有玻璃转变温度，除玻璃而外的其它非晶态固体则统称为无定形固体。由此可见，玻璃和无定形固体之间的区分仅有学术意义，这种区分方式尚未被普遍接受。

制取玻璃一般是将过冷液体以较快的速度冻结以避免晶化，这种工艺使得液体的结构无序性在固体中保持下来，从而得到非晶态固体 (玻璃)。

历史上，自远古以来人们就知道将石英与适当的氧化物熔剂一起熔化制造传统的硅酸盐玻璃，这是最古老的人造材料之一。

即使在今天，几乎所有的工业玻璃仍是以硅酸盐成分为基础的。此外，其它一些系统的玻璃也制造成功，这使玻璃一词逐渐演变而具有非晶态固体的含义，导致了玻璃态 (vitreous state) 概念的形成。更概括地说，玻璃用来描述结构无序、甚至在一个规则的晶格中所冻结下来的结构无序，例如自旋玻璃 (spin glass)、偶极玻璃 (dipolar glass) 和玻璃晶体 (glass crystal)。此外，用熔体淬冷以外的其它方法也能得到非晶态材料。例如，将气体冷凝在冷却的基片上或利用辐射损伤和冲击波的作用等使晶格排列无序化。溶液反应也能用来经过前驱体结构 (例如凝胶) 制造玻璃。

玻璃态材料定义的这种扩展与其技术应用的多样化同时发生。传统玻璃在建筑、交通运输、包装和照明领域中仍是不可缺少的材料，与此同时，在光学、电子学、光电子学 (例如激光、光纤、微电子学以及能量转换器件等) 甚至医药 (修补用生物材料) 方面应用的越来越尖端的玻璃也不断地开发出来，而制造这些新玻璃的方法往往与传统的方法完全不同。

从基础研究的角度看，玻璃缺乏如晶体那样的空间周期性，因此对玻璃结构的描述遇到了众所周知的困难。由于不可能使用晶体中的平移群理论，对实验结果的解释也遇到了严重障碍。为了得到非常有限的结构信息，往往不得不运用许多方法。我们现在对于玻璃态材料结构的知识远不能令人满意，况且所用研究方法的复杂性一直在增加。

本书旨在从基础和应用两个角度向读者介绍玻璃和无定形材料的主要方

面。

第 1 章介绍传统的玻璃工艺，以及以玻璃的不同熔化方法和成型方法的出现为标志的玻璃工艺的历史发展，并以相当的篇幅论述具有不同实际应用的硅酸盐基玻璃成分的定量计算以及澄清工艺问题。

第 2 章包含了获得非晶态材料的其它方法，这些方法大都应用于高技术新玻璃的制备。

第 3 章呈现给读者的是基于核化理论的玻璃化问题的理论，并论述玻璃态材料的弛豫现象。

第 4 章处理的是无序材料的结构模型，重点放在 X 射线衍射和中子衍射方法上。本章补充了丛书第一卷中的有关论题。

第 5 章将对各种氧化物玻璃按传统的方式作介绍，并讨论成分变化对玻璃性质的影响。

第 6 章是关于用现代离子注入技术对玻璃进行改性的，特别是对用于电子和光电子器件的新玻璃，这是一个重要的课题。

第 7 章对硫族化合物玻璃予以广泛的论述。对无序材料的电子性质、主要的光谱方法、重要的电子学应用和光学应用给出一个总览。

第 8 章讨论的是卤化物玻璃。由于其低损耗性质，卤化物玻璃是非常有希望的光纤材料之一。

第 9 章介绍金属玻璃的若干方面，主要是它们的扩散性质和各种应用。丛书第 1 卷和第 15 卷中也有一些章节涉及到金属玻璃的某些内容，可以作为本章的补充。

第 10 章涉及各种玻璃态碳材料，介绍它们的工业合成方法。

第 11 章描述分子型有机玻璃的热力学、动力学和一些实验结果，这也是对第 3 章和第 5 章的补充。本章中有相当长的一节是关于弛豫光谱学的。

第 12 章所论述的玻璃的光学性质是玻璃科学的一个重要方面，本章不仅包括一般的光学应用，还涉及较新领域更复杂的应用方面(例如激光器和光电子应用)。

第 13 章讨论玻璃机械性质，主要对象是氧化物玻璃，并对脆性断裂和静态疲劳问题作广泛的介绍，给出玻璃转变温度以上非线性机械性质的一些结果。

第 14 章讨论玻璃（主要是氧化物玻璃）的离子导电性，这对第 7 章是一种补充。

第 15 章介绍玻璃在通信技术中的最新应用，包括光学纤维的制备和性

质，纤维光学以及进一步的发展。

尽管本书还有不足之处，但我希望它对于学生和对玻璃科学感兴趣的研究人员来说是一本有用的手册和指南。

J. 扎齐斯基

Montpellier，1991 年 5 月

**Materials science and technology**:a comprehensive treatment/
ed. by R. W. Cahn ... -Weinheim;New York;Basel:
Cambridge:Tokyo:VCH.

**Glasses and Amorphous Materials**/Vol. ed. :Jerzy Zarzycki. -Weinheim;
New York:Basel:Cambridge;Tokyo:VCH.
(Materials science and technology;Vol. 9)

# 目　录

# 1 古典玻璃工艺

**Michael Cable**

Division of Ceramics, Glasses and Polymers, School of Materials,

University of Sheffield, Sheffield, U. K.

(姜淳 译 姜中宏 侯立松 校)

## 目 录

## 符号与缩语表

$A$　波幅
$A$　Vogel-Tammann-Fulcher 公式参数
$A_0$　波的初始振幅
$a$　椭圆形夹杂物的半径或长半轴
$a_0$　圆球的初始半径
$a_0$　式(1-1),(1-2) 和式(1-4) 中的常数项
$a_i$　式(1-1) 和式(1-2) 中第 $i$ 项的系数
$b$　式(1-43) 中的系数
$b$　椭圆形夹杂物的短半轴
$B$　Vogel-Tammann-Fulcher 公式参数
$B$　瓶子生产速率
$C_a$　气泡半径为 $a$ 时在液体中的溶解浓度
$C_S$　气泡内气体的浓度
$C_\infty$　远离气泡熔体中的均相溶解浓度
$C_{EQ}$　熔体与石英颗粒接触处二氧化硅的平衡浓度

| | |
|---|---|
| $C_t$ | 在时间 $t$ 时液体中所溶解的二氧化硅浓度 |
| $\hat{C}$ | 无量纲浓度($0 < \hat{C} < 1$) |
| $c$ | 比热 |
| $c_i$ | 组分 $i$ 的浓度 |
| $\Delta C$ | 驱动溶解的浓度差 |
| $d$ | 浮法玻璃带的平衡厚度 |
| $D$ | 扩散系数 |
| $E$ | 变形夹杂物的无量纲平衡形状 |
| $E_1$ | 变形夹杂物的近似无量纲平衡形状 |
| $E_2$ | 定义变形夹杂物近似无量纲平衡形状的参数 |
| $E^*$ | 粘滞流动的活化能 |
| $F_i$ | 气体 $i$ 的无量纲溶解浓度 |
| $F(\sigma)$ | 单位长度净表面张力 |
| $F(p)$ | 单位长度净压力 |
| $g$ | 重力加速度 |
| $g_i$ | 气泡中气体 $i$ 的摩尔分数 |
| $G$ | 剪切速率 |
| $H$ | 焓 |
| $h$ | 浮法玻璃带距锡槽表面的高度 |
| $h$ | 玻璃熔体的深度 |
| $I$ | 描述多组分气泡初期行为的参数 |
| $k_B$ | 玻尔兹曼常量 |
| $k$ | 式(1-19),(1-20),(1-42)和式(1-44)中的常数 |
| $l$ | 一维尺寸 |
| $L$ | 拉丝漏孔长度 |
| $m$ | 系统中组分的数目 |
| $M$ | 通过漏孔的质量流速 |
| $n$ | 自由度数目 |
| $n$ | 某组分的摩尔数 |
| $n$ | 折射率 |
| $n$ | 多项式中的项数 |
| $N$ | 单位体积熔体中给定尺寸气泡的总数 |
| $p$ | 压力 |
| $p$ | 硅酸盐液体中二氧化硅的摩尔数 |
| $\Delta p$ | 由于表面张力引起的压力差或过剩压力 |
| $R$ | 气体常数 |
| $R$ | 圆球的无量纲半径 |

| | |
|---|---|
| $R$ | 原子或分子的半径 |
| $s$ | 固有应变 |
| $s_a$ | 与周围熔体黏度不同的夹杂物 $a$ 轴方向的固有应变 |
| $s_{aII}$ | 在相同黏度的介质中夹杂物在 $a$ 轴方向上的固有应变 |
| $S$ | 确定多组分气泡最后行为的参数 |
| $T$ | 温度 |
| $T_i$ | 界面温度 |
| $t$ | 时间 |
| $U$ | 速度矢量 |
| $V$ | 体积 |
| $w$ | 壁厚 |
| $X$ | 某性质的数值 |
| $X$ | 某成分的摩尔分数 |
| $x$ | 气泡直径 |
| $y$ | 反应产物层厚度 |
| $z$ | 圆球单位体积中反应产物的体积 |
| $z$ | 二氧化硅的摩尔数 |
| $\alpha$ | 角度 |
| $\alpha$ | 吸收系数 |
| $\alpha$ | 已反应的质量分数 |
| $\alpha$ | 热扩散系数 |
| $\alpha_i$ | 气体 $i$ 的 Ostwald 溶解度系数 |
| $\beta$ | 圆球的生长速率参数 |
| $\gamma$ | Appen 性质计算中的辅助参数 |
| $\delta$ | 浓度界面层厚度 |
| $\lambda$ | 电磁辐射波长 |
| $\lambda$ | 液体上波的波长 |
| $\lambda$ | 热导率 |
| $\lambda$ | 无量纲黏度参数 |
| $\lambda_0$ | 真热导率 |
| $\lambda_R$ | 辐射热传导的表观热导率 |
| $\eta$ | 黏度 |
| $\varphi$ | 液体中气体的有效溶解度 |
| $\varphi$ | Appen 性质计算中的辅助参数 |
| $\Theta$ | 温度(℃) |
| $\Theta_0$ | Vogel-Tammann-Fulcher 公式中的温度常数 |
| $\theta$ | 角度 |

| | |
|---|---|
| $\theta_0$ | 式(1-6)中的系数 |
| $\rho$ | 质量密度 |
| $\sigma$ | 表面张力或界面能 |
| $\sigma$ | Stefan-Boltzmann 常数 |
| $\psi$ | Appen 性质计算中的辅助参数 |
| $\varepsilon$ | 椭圆的偏心率 |

· p. 6 · [1]

## 1.1 玻璃工艺的发展历史

### 1.1.1 引言

正如 Douglas 和 Frank(1972)所说,玻璃制作是一门极其古老的工艺,其历史常常被重新估计,而当考古学上的发现使我们对各个方面增进了解和抛弃新的疑点时,其历史往往又需要修改。在这里,我们仅就科学的总体发展和玻璃制作进展之间的相互作用做些讨论。在 17 世纪中叶值得探讨的事情不多,因为当时化学和物理学还太落后,不能促进像玻璃、陶瓷或炼铁这样的高温制作工艺的发展。在怀着敬意回顾之前,最好让我们看看远古时代所形成的灿烂的艺术成就:第一,玻璃熔化技能,如 Wilsford 玻璃球(Guido 等,1984)、Nimrod 蜡封红玻璃(Cable 和 Smedley,1987b)和 Lycurgus 杯(Brill,1965)熔化制作所需的技能;第二,冷玻璃后期制作技巧,如罗马 Diatreta 器具(Wiedmann,1954)、波特兰或 Barberini 花瓶和 Lycurgus 杯模。这告诉我们,工艺进步更多是由于直觉和尝试误差实验的智慧而非借助于应用科学方法或知识。甚至在近代,常常是通过技术来促进科学认识的发展而不是科学认识上的发展推动了技术进步。

现代科学的几个转折点决定于获得有效的玻璃仪器和中世纪以后炼金术和化学家们明智选择玻璃制作仪器设备。尽管实验室的仪器设备(Pyrex)所用的硼硅酸盐玻璃是 20 世纪的发明,但较脆的玻璃仪器在早期的实验操作中也是必不可少的。公开宣称标志现代科学开端的事件之一是伽利略关于行星运动的研究,没有由玻璃透镜所构成的天文望远镜,这项研究工作是不可能进行的。牛顿在 1666 年开始光学的开创性工作也需要棱镜、透镜和镜子。其它需要玻璃仪器进行的基础研究是气体性质的传统研究(波义尔定律和查尔斯定律),温度计和气压计的研究以及显微镜的研制。

### 1.1.2 玻璃工艺的开端

玻璃制作最早的文字记载是储藏在 Assur-Bani-Pal 图书馆的一些公元前 650 年前后粘土泥板。但对这些泥板还不能够完全理解,因为还没有词典能解释这些术语。许多世纪过去了,玻璃制作除了只有死记硬背所保存下来的配方和诀窍以外,还包含一些有价值的书面记录,见 Douglas 和 Frank(1972)。

· p. 7 ·

据正规的文献记录,玻璃制作最早的发展似乎是在 1673- 1676 年期间所发明的铅玻璃(Moody,1988;Ravenscroft,1989)。从远古时代起,欧洲玻璃用硅砂和从植物灰提取的碱助熔剂对熔制玻璃有几个好处。可惜的是,这也使得富碱的简单组分玻璃的化学稳定性严重下降。由于用户对其产品的化学稳定性不满意,在英国,玻璃市场的垄断者们担心失

1) 为原著页码,仅供参考。— 译者注

去他们的统治地位，于是向 Ravenscroft 求援。Ravenscroft 研制了一种铅玻璃(与现代英国铅晶质玻璃不同)帮他们解危。这就是我们所知道的怎样调整玻璃成分来改变玻璃性质所作的早期研究工作。然而，还不能通过科学方法解决这些问题，因为化学还处于神秘时期，分析技术还不存在。当时化学知识的短缺可由牛顿多年来所从事的化学研究表明。他对化学的研究不像对引力和光的理解那么深刻，他的化学研究对后人影响很小。他的光学(Optics)(1704)是第一本除了用拉丁文外，还用所有其它语言出版的重要科技出版物。他的书不仅直接涉及到玻璃性质，而且还第一次提出通过假设、设计实验来检验假设、报告实验结果和最后形成理论的现代科学方法。他曾饶有兴趣地猜测过如果用各种折射率和色散明显不同的玻璃进行实验，会对推动光学的发展进程有多大作用。玻璃工艺的落后状态可能曾使他沮丧，但还是导致他发明了反射天文望远镜。

所有有关玻璃的著作中，最有影响的应是 Antonio Nerí's 所著的"L'Arte Vetraria"，该书于公元 1612 年问世，不久就被翻译为拉丁文和其它的一些语言(Turner，1962)，通常加上译者对诸如 Merret 的玻璃艺术(1662)和 Kunckel 的玻璃制造(1679)的评论。虽然这些著作给出了许多有价值的数据，但它们仅仅是一些配方，而在玻璃熔制过程中，关于某些具体环节为什么要做或为什么要避免的理由讲得很少。正规的玻璃科学起步就需要较好的化学和物理知识。化学的发展可以对玻璃和原材料进行分析，可以了解元素如钠和钾或钙和镁之间的区别。当时科学还缺乏对热的正确认识，尽管对它的认识在增加，然而还是将热看作是一种化学元素，具有负质量。因此，对熔化、固化和成形还不认识。惟一能够测量的重要性质是密度和折射率。

这些事实实际上是对实用工艺的实践者所能取得的成就确定了一个很悲观的情景写照。例如在过去，玻璃制作者确实有一些对草木灰的简易的质量控制工具，可能辨味法比其它方法更常用，因为钠盐和钾盐味道不同，就像碳酸盐、氯化物、硫酸盐和硝酸盐味道不同一样。有一些出版物认为"最苦的原料所熔炼的玻璃最好"。二氧化硅的判断是一个较大问题，而且常常认为所有不溶于酸、加热不溶解但与钢碰击发生火花的石头在化学上是等效的，都适合于制作玻璃。其原因很清楚，因为还没有其它可应用的分析手段。在进步到可以得到任何关键因素之前，已经又过去了一个世纪。我们现在知道，玻璃性质对玻璃成分的变化是很敏感的，有时似乎感到任何优质玻璃都可按一定规则制造出来，但是还没有一个玻璃制作者能拥有如此平静的日子，直到今天也仍然如此。

• p. 8 •

其它的主要问题是窑炉。首先，是如何建造的问题；第二，是如何达到足够高温；第三，是如何测量和控制温度。甚至只是在上个世纪末，在谈到高温作业时才正式提到热度(degrees of heat)。在早期阶段已认识到，将烘干的木块作燃料具有较大好处。木块的净热值几乎随其水分含量增加而线性下降，且 $H_2O$ 含量在 70%左右时，其值为零。因此，在空气中晾干且还含 20%水分的木块比干透的木块差得多。很明显，在那个时代，玻璃需要在比 1200℃高得多的温度下才能熔制出来，而过去常认为 1200℃是所能达到的最高熔化温度(Cable 和 Smedley，1987a)。煤作为主要燃料引入需要大大改变窑炉设计以适应不同的燃料特点，但窑炉设计像其它一样，也需要经历没有真正科学观点的尝试误差法阶段。

直到后来，才研制设计出了两种类型的窑炉(Newton，1985)。一种是以 Agricola 著作中以著名的木刻为范例的南欧"蜂巢式"窑炉(Hoover 和 Hoover，1912)，见图 1-1。另一种

窑炉是北欧的长方形盒窑，常常在其四角附有 4 个较小形似翅膀的燃烧室，平面图看起来像蝴蝶，见图 1-2。

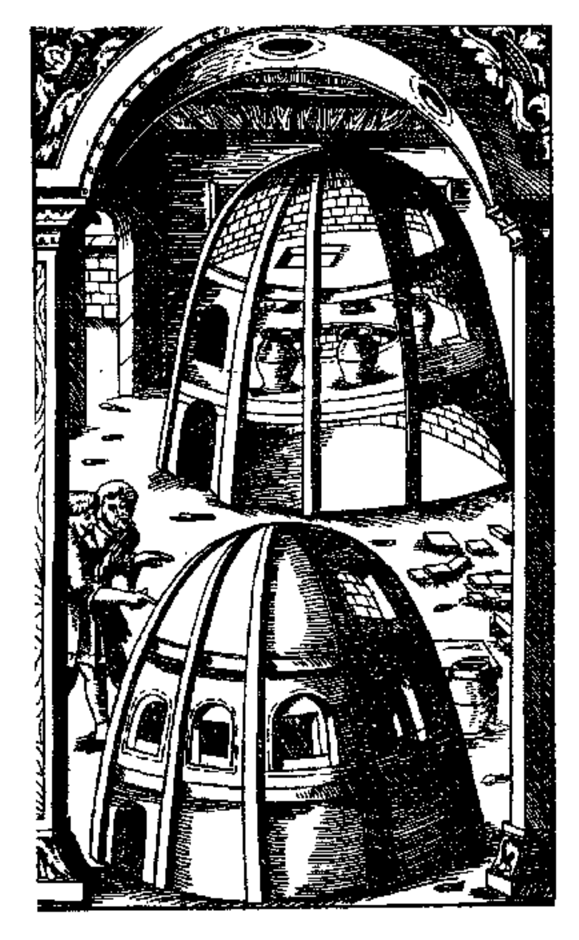


图 1-1　传统的南欧"蜂巢式"窑炉。木料在窑炉底部的中膛加热，通过所示的开口处加料。废气经过瓶口上方流出窑炉

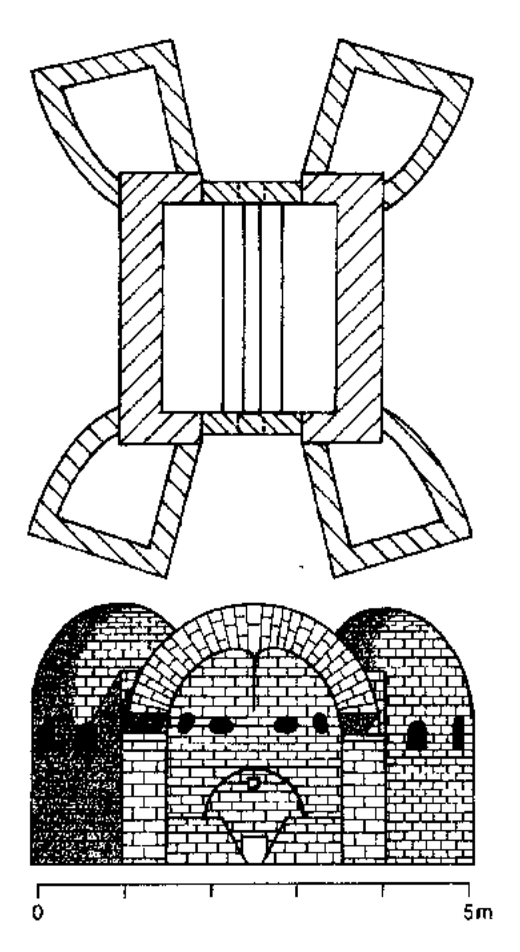



图 1-2　具有 4 个小翅膀窑的北欧燃木窑炉。中心垂直剖面图表明了窑炉的内部有 2 个燃烧孔，分布在两端

接下来的几个世纪，玻璃熔化技术和成形方法没有实质性改变。

• p. 9 •

### 1.1.3　18 世纪

到 18 世纪末，化学和物理学的几个分支学科发展十分迅速。气体的一些基本物理性质已被了解；波义尔定律在 1660 年被证明，面查尔斯定律直到 1787 年才得到证明。没有玻璃仪器，就不能进行这些研究。过了很久，才从化学和物理方面将热和燃烧分开。到 18 世纪末，物理学有了证据后才抛弃了燃素(phlogiston)这个概念，但化学家要经过很久才对热有现代的观念。然面，在 18 世纪的下半叶，还有一些有关玻璃制作的著作问世。著名的 Diderot 和 D'Alembert 百科全书(1765—1772)中包含了 100 多件精心绘制和刻制的玻璃板，但对这些玻璃板的详细记述现在却被忽视。Diderot 和 D'Alembert 百科全书对已发表过的玻璃制作实践进行了最为详细的介绍，而且申明，只是涉及大量原始技能和经验，

没有多少科学性。这些玻璃板在方法百科全书(Encyclopédie Méthodique,1791)中,用现代文体改写后再版。

图1-3和图1-4为有代表性的图片。图片说明长期使用的两种制作窗玻璃的方法:冠形制板法和圆筒法。冠形制板法就是将在浅底料盆中形成的料滴挑到料杆,然后重新加热和手工旋转,借助于离心力的作用使料滴摊开成几乎平整的圆盘,此圆盘具有良好的火抛光表面。冠形制板法的主要缺点是与挑料杆接触的中心部位较厚,因而形成厚薄不均的玻璃板。其实,玻璃板有点呈碟形,玻璃厚度也不均匀,一般在1—2.5mm范围内(Cable和Swan,1988)。

圆筒法是通过吹制玻璃成圆筒,切掉两头,沿纵向将玻璃圆筒切开,然后在分隔式窑炉中重新加热,使圆筒摊平成薄板而制得。该操作需要一种木制耙子以便将圆筒展平。这种工具对玻璃质量有影响,尽管总体上玻璃薄片摊得很平,但在工具与玻璃接触的位置总会留下纹状痕迹。圆筒法所制玻璃薄片比冠形法大得多,冠形法能制作质量较高但留有轻

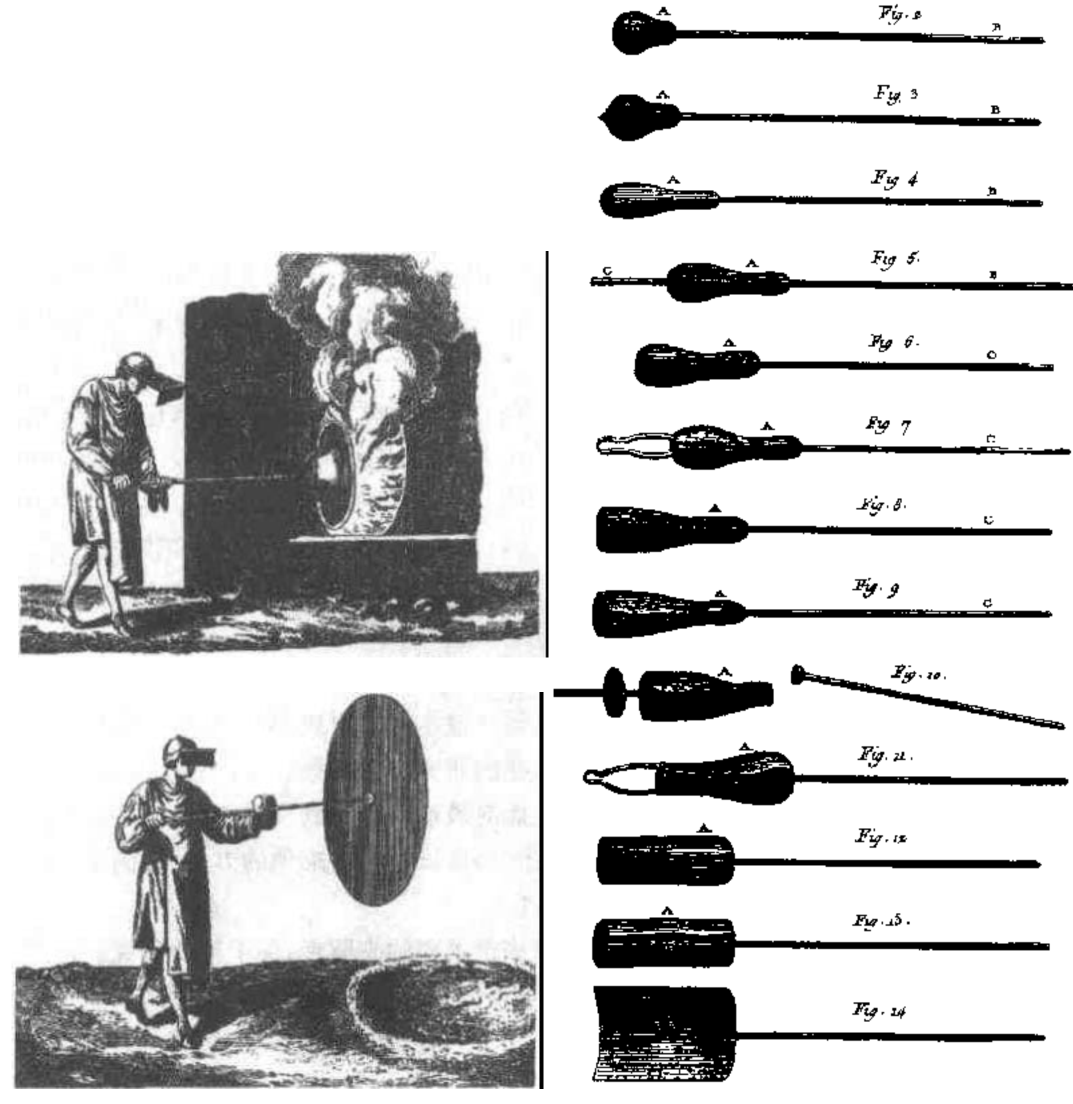


图1-3 制作冠形玻璃时加热和旋转料滴(资料来自Diderot百科全书)

图1-4 制作圆筒形玻璃的步骤(资料来自Diderot百科全书)

度凸面或凹面的镜子，而圆筒法较难制作成外形美观的玻璃。

• p. 10 •

Paul Bosc D'Antic 文集(1780)内容较广泛，但主要部分为玻璃制作。在精彩的绪论和在 1760 年写的、后来又在 1780 增补的篇幅较长的文章中都描述了玻璃制作，他第一次参考最新的科技文献写了现代玻璃制作方法。然而，D'Antic 是一个个性复杂的人，对路易十六的宫廷有一定影响(作为国王的医生)，但实际成就平平，因为仅在 1761 年他任主管的两年后就被解职。不随和的性格可能导致 D'Antic 下台。他的生动的写作风格提示我们，他可能是一个轻慢而固执己见的人。他的副手、继任者 Delaunay Deslandes 也了解这些情况。尽管 Delaunay Deslandes 可能算不上是一个非常公正的目击者，但其在职 31 年的杰出成就说明了他自己的技术专长和对 D'Antic 的苛评提供了凭证(Barton，1989)。

• p. 11 •

### 1.1.4　19 世纪

在上个世纪，玻璃制作已取得了巨大进步。在那时，最杰出的玻璃工艺师的头衔可能应授与 Joseph Frauhofer(1787—1826)。Joseph Frauhofer 在某种程度上说是个自学成才的孤儿，在 1806 年他 19 岁时受雇于 Benediktbeuern 的光学研究所，在那里他协助年长的 Guinand 研究玻璃熔体的搅拌，以便能生产用于制作消色差复合透镜的光学玻璃。Frauhofer 不久就接替了 Guinand，而且在这个职位上度过了他那短暂而又令人惋惜的人生。他对天文光学，特别是光谱分析和衍射进行了研究，同时，还从事天文望远镜的生产。虽然由 Frauhofer 亲自制作的望远镜至今未能保存下来，但由他的继任者采用与他同样的设计所制作的望远镜至今还能在哈佛大学天文台看到。

Frauhofer 发表的论文中有一篇提到他用硫酸研究了玻璃化学稳定性，也说明了他是混合碱效应的发现者。混合碱效应就是碱的混合使用，常常能得到与玻璃只含一种碱时所测得的性质完全不同的结果。虽然化学发展很快，但 Frauhofer 仍然受困于缺乏纯的原料和不能对原料和玻璃进行化学分析。这些问题对法拉第(Faraday)来说并不那么棘手，他是所有科学家中最有创见性的一位，他一部分时间从事玻璃工艺的工作，并善于解决问题。

经纬度委员会和皇家学会要求法拉第(1791—1867)探索生产优质光学玻璃方案，以便按计划在 1825—1830 年间能制作更好的仪器。他本该取得成功，但还未取得更好结果之前，他要求放弃这个项目而继续从事有关电学的研究。法拉第(1830)描述了他的方法，主要涉及玻璃熔制的控制系统，但他的工作没能对玻璃生产起到实际作用，主要是征收税的问题，使大多数玻璃商难以进行试验，费用昂贵，所以没有考虑他的方法。他的小规模操作也没有引起他们的注意(Cable 和 Smeddey，1989)。

William Vernon Harcourt(1789—1871)是一个重要的先驱者，关于他的研究我们还知道得太少。Harcourt 是一位英国牧师，他对在约克郡成立另一个哲学会和后来成立英国科学促进会都是一位有影响的人物(他的父亲那时是约克郡的大主教)。皇家学会的早期历史已有 Morrell 和 Thackray(1981)的详细记载。在 Harcourt 一生中，他花费了大量时间用他发明的氢气炉制作特种玻璃(Vernon Harcourt，1844)。他的兴趣是拓宽现有光学性质的范围以便能制作更好的光学仪器，这项工作是与从事光学测量的 Stokes 教授合作进行

的(Stokes,1871)。在他的玻璃中,他至少用了29种元素而且至少有13种元素是他首次在玻璃中使用,见图1-5。他制作了质量较好的钛酸盐,硼酸盐和磷酸盐玻璃样品。遗憾的是,像法拉第一样,尽管在1845年关于玻璃方面的惩罚税已被取消,但他的工作没有得到实际应用,可能是玻璃制造商对这些业余的、非常用成分玻璃的小试验不敢用。

• p. 12 •

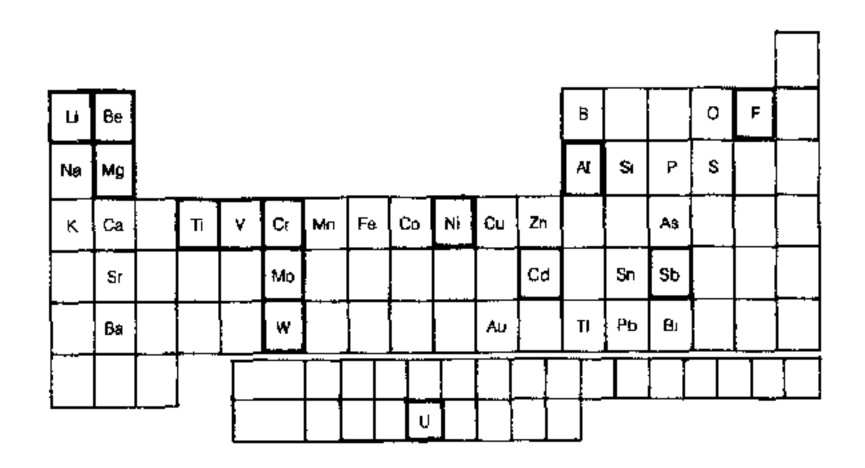



图1-5 周期表中 Vernon Harcourt 所使用的元素。他第一次用的元素用粗体方框标记,其余的为在此之后所用的元素

Abbe 和 Schott 时代是玻璃工艺的真正开端。在1881年,Abbe 和 Schott 首次对性质和组成的关系进行了富有成效的研究,同时又着手改进光学仪器,首先是显微镜。他们的成功主要归功于 Carl Zeiss 和他的儿子 Roderich 在研究大尺寸高质量透镜的生产方法方面的合作。不久,该方法也应用到摄影镜头的生产中,Schott 和 Zeiss 至今还因此而久负盛名。他的先导性的研究结果已由 Hovestadt(1900)进行详细描述,并随后由 Everett(1902)翻译成英文出版。

在19世纪,基础工业迅速发展,带动了需要大规模部件的生产等许多其它领域的发展和高精度机械设备。电动设备的发展起着特别重要的作用,有趣的巧合是在电动机械和玻璃熔制两方面都起了重要作用。

池窑使玻璃大批量的连续生产成为可能,加上使用机械设备,平板玻璃得以机械化生产是玻璃工业变革的最关键发明。最早出现的关于蓄热式玻璃熔窑的专利是在1816年由 Robert Stirling 获得,但该专利从未公开或被采用。然而,Wilhelm Siemens 似乎知道这项工作(Maurer 和 Bischoff,1930)。使玻璃熔制连续进行的努力早在1840年就开始了,这时 Joseph Crosfield 由于发明了反射炉而获得了专利。在窑炉中,配合料被放置在一个斜面上,配合料熔化流进埚中。与此同时,在 Smethwich 的 Chance 兄弟厂因发明了一种池窑获得了一项专利,并似乎试验过,但没有关于运行成功的记录。

• p. 13 •

有五个 Siemens 兄弟厂的人:Friedrich,Hans,Karl,Werner 和 Wilhelm,他们分别在英国、俄罗斯和德国,但他们经常保持联系。其中有两个人成功地建造了蓄热式池窑。1857年 Friedrich 在英国从事蓄热式窑炉方面的工作,1861年他与 Wilhelm 合作发明了燃气窑炉的蓄热系统而获得一项英国专利。蓄热室作为热量回收,既可以提高温度又可以节省燃

料。第一座成功的玻璃池窑在1867年由Friedrich在Dresden建成。为了检查它的设计，有人惊奇地看到，在之后的年代里池炉的主要形状是很少变化的。此后玻璃池窑的使用很快传开。与此同时，Friedrich也设计了一种一分为三的坩埚炉，该窑炉可以进行小规模的连续操作，但未曾成功地采用。Stein(1958)已记叙了这段动人的历史。

在推动玻璃工业向前发展的历史上，铁模的引用也是重要的一步。在1847年，Magoun因成功使用铁模而获得了一项美国专利，他的应用不久就被采用。机械化的第一次重要发展是在美国。在美国，玻璃的机械压制在1820年和1860年之间发展很快。此后不久，压延和中空玻璃吹制工艺从可能变成现实。在1865年，Pittsburg的Gillinder因将压延和吹制结合起来而获得一项专利。用这项技术，他能压制水龙头，然后向内吹气。采用这种思路，Arbogast在1881年研制了一个模具，对其吹气成型，为此，他在1882年获得了专利。在有关传统方法制作玻璃仪器的传闻中，据说用嘴吹是成形中的最后一个环节，因此，称之为完成(finish)，这对后来所有机械化过程的发展起着决定性作用。玻璃器具制作的第一台吹制机械在1886年由英国的Ashley发明。尽管Owens在1898年前后就开始有关瓶子生产的工作，但他的主要工作是在本世纪初期才进行的，所以他的故事将在后面介绍。

### 1.1.5 20世纪

在本世纪初，固体之间反应的可能性已越来越被广泛地认识到，最初所研究的系统引起了玻璃制作者们的兴趣。例如，Cobb(1910)发表了一些包括碳酸钠、碳酸钙和氧化铝与二氧化硅之间反应的研究结果。Gustavg Tammann(1861--1938)为了发展玻璃科学研究，做了大量工作，包括熔化反应。最有名的先导之一是W.E.S Turner(1881—1963)，在第一次世界大战初，他已是大学的物理化学家。战争的早期阶段表明，英国的玻璃工业是多么需要指导和研究，而这些都一直依赖于德国，这使他在1915年成立了玻璃工艺学会，一年后在Sheffield大学建立了玻璃工艺系。这是第一所大学将玻璃工艺作为教学和研究的特殊领域。从成立之日起的40年中，该系一直得到特殊的组织和经济上的帮助，但现在已可能进行全面调整，主要依靠工业的资助，由大学与工业委员会合资联合管理。

• p. 14 •

Jander(1927)第一次成功提出一个近似理论来表达固态反应动力学。他使用了含有碳酸盐和二氧化硅的反应系统的数据来支持他的理论，这引起了化学家和玻璃工程师对玻璃制作反应研究的兴趣。

科学的各个领域迅猛发展使容易获得的元素越来越多，可用这些元素合成玻璃以研究他们可能的用途。同时，空前广阔的应用范围要求新认识或发展新玻璃。重要的新玻璃系统已被研究：包括无机非氧化物玻璃，如具有与氧化物玻璃类似结构的硫族化合物玻璃，卤化物玻璃特别是氟化物玻璃最令人注目；还有金属玻璃和有机玻璃，有机玻璃已不再是玻璃科学家们很少提及的了。所有这些将在本书的其它章节中讨论。

玻璃工艺意义重大的发展之一是Griffith(1920)关于脆性材料的强度理论。理论认为表面缺陷是控制因素(见13.3)。Griffith本人在用金刚石划伤的灯泡玻璃上验证了他的理论。这立即引起了对玻璃强度的兴趣，为纠正以前关于玻璃强度的不正确定义和不适当的解释提供了理论基础。因此该理论对这方面的工作和力图改进玻璃的实际强度具有十

分有价值的作用。由 Thomas(1960)精心设计的实验所获得的结果表明,玻璃强度不一定取决于样品尺寸。

本世纪初叶晶体的 X 射线衍射分析无疑是对玻璃科学具有巨大影响的十分令人可喜的领域。在玻璃科学上最有影响的事件可能是 Zachariasen(1932)提出的关于氧化物玻璃结构的无规则网络学说(见第 5.1.1 节)。Zachariasen 思索怎样才能建立扩展结构,在这个结构中,所有的键合要求都得到满足,邻近的配位都得到保持,而又对晶体所要求的准确的长程有序没有影响。尽管这还是一种玻璃静态结构的几何模型,然而在当时仍是有价值和富有成效的。虽然一般认为在以不析晶为前提的冷却速率基础上建立的模型是更普遍有效的(Turnbull 和 Coren,1960),但他们并没有对玻璃组成-性质的关系进行充分的认识。在结构研究中,另一个最令人激动和鼓舞的发展是在 1960 年前后,利用高倍电子显微镜来检查亚液相线分相。

工艺的发展在多方面也向前迈了一大步,其中一些是在早期时代只能空想的领域。起初由于纯粹的经济原因,对闪光的注意导致了 200 年前(Brown,1979)Court Rumford 发明了光度计,20 世纪在闪光方面的发展又要求玻璃工艺的大力革新,例如,与钨丝、石英-卤素灯以及其它耐钠蒸汽的封接玻璃工艺的发展。最近,Tober(1990a,b)对德国灯泡玻璃生产的发展进行了全面综述。无线电设备对玻璃的研制开发提出了不同要求,电视要求考虑 X 射线的吸收,玻璃均匀性的改进,以及用于大型面板的高质量压延玻璃的开发。固态电子学和微电子学也有其它的要求,主要是电学性能和机械性能。在英国不列颠通用电气公司的 Hirst 研究中心工业研究室的历史中,Clayton 和 Algar(1989)记录了玻璃在这些领域所起的作用。建筑和汽车生产的迅猛发展使平板玻璃生产面临着很大压力,这在决定大力投资研制开发浮法玻璃工艺的过程中起了重要作用。

• p. 15 •

工业性发展主要在平板玻璃、器皿玻璃和灯泡玻璃的自动化生产及绝缘和纺织纤维材料的研制开发。第一次改进平板玻璃生产的方法是 Sieverts 法,该法使手工挑料圆筒吹制玻璃板实现机械化,但 1903 年发明的 Lubers 法更为重要,这使大尺寸圆筒吹制实现机械化,圆筒长度可达 12m 左右,直径 0.6~0.8m,但都还要在摊平窑中纵向切开和摊平。虽然扩大了玻璃板的尺寸和生产规模,但质量没有改进。直到能从玻璃熔体中成功拉引出薄片玻璃才使平整度变好。平板玻璃生产法的专利可追溯到 19 世纪 50 年代,但当时没有成功的事例。Fourcault 在 1902 年因发明平板玻璃引上拉制法而获得了比利时专利。但他是在 1916 年的第一次世界大战期间才第一次成功地连续拉制出平板玻璃。Colburn 在 1903 年获得一项美国专利,在 1905 年获得了一项法国专利,但同样直到 1916 年 Liboey Owens 公司成立以后生产才获得成功。

在 20 世纪 20 年代,拉制平板玻璃和磨光玻璃的其它方法也相继出现。1928 年,Pittsburgh 平板玻璃拉引法首先在美国投入运行,1930 年传到欧洲。同时,用于压铸玻璃双面磨光的 Pilkington 连续法是 20 世纪 30 年代工程上的巨大成就。然而,最重要的大规模发展还是在 20 世纪 50 年代发明的浮法,浮法淘汰了成本昂贵的平板拉制法。非常巧合的是,美国的 Ford 和英国的 Pilkington 同时都在研究浮法,但 Pilkington 比 Ford 早几个月递交申请书,因此赢得了意外的竞争胜利。Pilkington(1969)描述了 Pilkington 兄弟将浮法投入生产的过程中所遇到的而又被相继解决的一些问题。

· p. 16 ·

制瓶机械的发明者也取得了很大成功。在 1888 年，E. D. Libbey 将他的制瓶厂从 Massachusetts 的 Boston 搬迁到 Obio 州的 Toledot 时，Michael J. Owens 与他合资生产。到 1903 年，Owens 又成功生产了 6 臂旋转机，该机与其它烘料机不同。由熟练的挑料工喂料滴的半自动化机械到 1960 年前后还一直使用。Owens 用他特制的雏型模(Parison mould)解决挑料的问题。雏型模浸入还处于流动的玻璃池里，吸料灌满，然后用第二个模子吹制，就像压吹法一样。接着模子的设计得到改进，到 1920 年，一种经改造、效率很高，具有 6 只、10 只、15 只和 20 只模子的机器已投入市场。然而，Owens 机械有重要缺陷，一些是技术方面的，一些是商业上的。主要的技术问题(一直未解决)是瓶底的刀切痕，这是由于衬碳模从玻璃池中升起时，热玻璃液被刀子划伤。Owens 机械很笨重，这也是它的缺点。除了它的外形庞大和重量以及耗电量大(虽然它连续旋转)外，生产各种瓶子需要的模子数较多。因此适合于型号单一而批量大的长周期生产，而不适于多型号而规模不大的生产。商业缺陷包括成本高，批准生产的条例严格，所付专利税费高。因此许多小生产商不使用 Owens 机械，这促进了供料机和吹制机械的发展。

玻璃工业的工程开发一直是很顺利的。到 1920 年左右，Owens 机械已发展到几乎完善的程度。一直到后来，作为重要的瓶子生产机械几乎没有什么改变，直到 1960 年前后才被装有料滴供料机的设备所取代。这些运行很成功的机械同样在早期阶段形成了自己的主要特征。

器皿玻璃生产最重要的进展是熔窑工作带和能准确无误地提供高质量玻璃料滴的供料机的研制成功。对于其它类型的机械来说，要与 Owens 机械竞争，有必要在这方面作出改进。Homer Brooke 供料机在 1903 年首次投入使用，但不很成功。因为它用料碗来收集稳定流动的玻璃，而热均匀性是难以保持的。在 1922 年，麻省理工学院的毕业生 Karl Peiver 做出了关键性的突破。他引进了第一代现代 Hartford 供料机，该机使用一种往返式垂直冲头和周围的管子来控制玻璃液的流动，同时从料碗里形成分立的料滴，这使得用子器具玻璃生产的料滴供料机的研制成功成为可能，且淘汰了自发明以来一直独占鳌头的 Owens 机械。

器皿玻璃现在几乎普遍由 Hartford Empire 公司的 Henry Ingl 在 1925 年发明的行列式制瓶机(IS)生产。以前大部分机器都使用工作台上的模子，模子开始旋转以便按所要求的规程进行操作。除了 Owens 机械外，大多数设备都使用两个模子，一个为雏形模，一个为吹制模。IS 的创新之处在于使用静态的模子，模子除了能开合之外，仅瓶颈模支撑着正被切断的玻璃。这大大降低了基本操作的功率消耗，且每个行列机相互独立，可使行列机的某部分暂停，如换模，而不必关闭整个机器，这是 IS 独到之处。近年来，虽然在控制方法上进行了许多改进，如除了原来的吹法和广口压模的压吹法，小口压模和玻璃容器吹制法的发展之外，行列式制瓶机还与原来一样仍被广泛应用。60 年来，所研制的用于替换的机器中还没有一个能与 IS 直接抗衡，重要原因之一是由于模子是静态的，除了开合之外，还能让模子更有效地冷却到工作状态。德国 Heye 公司研制了在技术上潜力更大的机器，但还没有成为 IS 的主要竞争者。

· p. 17 ·

虽然手工拉制棒管玻璃的批量生产工艺已日趋成熟，然而它的发展并不像容器玻璃

那样迅速。在1912年研制成功的Danner法,类似于传统的手工拉制法,包括玻璃连续流入倾斜旋转筒的外表面,纤维从表面连续拉出。Philips法与之类似,但玻璃是从中空旋转筒内拉出。Corning既研制了引上法又研制了下拉法,而Vello法也是下拉法。

绝缘用玻璃纤维和纺织用玻璃纤维的大批量生产是20世纪又一个重要的发展。玻璃工艺的早期阶段令人迷惑不解的事实之一是细纤维高强度,这一定促使产生了利用这个特点的想法。大约270年前,企图将瓶子转变成微晶玻璃的Reaumur也意识到足够细的玻璃纤维可以用来织布。19世纪,一些新颖的纤维织物是用丝与玻璃纤维混织而成。与纤维息息相关的工业作为一个独立分支可追溯到19世纪30年代,此时Owens-Corning公司成立,从此,该公司在这个领域一直处于领先地位。其它较少引起公众注意的发展包括用于电视机显示屏面板、汽车灯头透镜和一些光学元件的高质量、高精度玻璃生产的压制法。对于高均匀光学玻璃的连续生产,部分内衬铂和使用铂搅拌器的小型池窑的发展在满足光学工业的需求方面也起着关键作用。

光学仪器得益于从积极的研究到现有条件下光学性质范围的扩展。在过去20年间,这伴随着利用计算机设计研制透镜的发展。以前的透镜设计和像差的计算主要依靠单调的人工逐步计算。计算机对每条光线的计算加快了透镜设计,以致能在较短时间内看到主要性能的改进。

· p. 18 ·

许多有名的开发来源于Corning研究实验室,最早是用于实验仪器和对耐热冲击性能或化学稳定性要求高的Pyrex硼硅酸盐玻璃。几年后,Corning带式玻璃成形机使灯泡玻璃的大批量生产成为可能,Corning也研制了一种用于旋压成形电视显像管元件的方法。具有更高科学水准的是Corning实验室发明的光波导(英国的STL实验室也进行了研制)。由S. D. Stookey及其同事们开发出的光敏玻璃发展到微晶玻璃(见McMillan,1979)(见本丛书第11卷第4章)、光致变色玻璃和晚些时候的多色玻璃。Corning另一个成功是利用硼硅酸盐玻璃分相制作Vycor玻璃,该玻璃是通过研制一种易于熔化的钠硼硅酸盐玻璃,然后加热使之分相,最后将其在酸中浸析以留下纯$SiO_2$的多孔骨架,将其烧结使之致密而制得。这使得用纯$SiO_2$难以直接制成的产品的生产成为可能,也可使微孔结构在其它方面得到应用。

过去20年来,用于光通讯系统的低透过损耗玻璃的发展是一个最富有成效的研究开发领域(见第15章)。这导致了以前从未想到过用来制作玻璃或值得研究的氟化物玻璃的空前发展(见第8章),后来还导致了用于光通讯设备包括光转换器和光放大器的发展,并已促进了具有非线性光学性质的玻璃的系统研究(见第12章)。

玻璃通常是优良的电绝缘体,但也能制作电学性质变化范围较宽的玻璃,包括半导体和快离子导体玻璃。过去几年来,在陶瓷领域最令人鼓舞的发现是高温超导,它是指在液氮温度下的超导材料。这种性质主要取决于特殊的晶体结构。没有迹象表明玻璃能有如此性质。然而,超导体能先由玻璃制作,然后转变成晶态的超导体。通过普通微晶玻璃技术制作超导体,比普通的陶瓷制备过程要简单得多。

## 1.2 玻璃成分的选择

玻璃成分的选择是一件越来越复杂的工作。首先必须确定重要的应用性质,其次应考

虑制备性质，然后在它们之间进行权衡，最终决定采用什么原料来制备质量最好或价格最便宜而又满足质量要求的玻璃。表 1-1 给出了各种玻璃成分变化范围的例子。

• p. 19 •

**表 1-1　有代表性的玻璃成分(wt%)**

| 玻璃类型 | $Na_2O$ | $K_2O$ | CaO | MgO | ZnO | BaO | PbO | $Al_2O_3$ | $B_2O_3$ | $SiO_2$ | 其它 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 器皿玻璃 | | | | | | | | | | | |
| 19 世纪中叶的瓶子 | 4.7 | 0.9 | 20.5 | 5.4 | 0 | 0 | 0 | 4.4 | 0 | 62.5 | $Fe_2O_3$ |
| 20 世纪中叶的瓶子 | 14.5 | 0.3 | 9.9 | 0.3 | 0 | 0 | 0 | 1.0 | 0 | 73.7 | $SO_3$ |
| 20 世纪末叶的瓶子 | 13.5 | 0.4 | 11.0 | 1.5 | 0 | 0 | 0 | 1.0 | 0 | 72.3 | $SO_3$ |
| 药用玻璃 | | | | | | | | | | | |
| 安瓿瓶 | 9.0 | 3.0 | 0 | 0 | 0 | 6.5 | 0 | 9.0 | 8.0 | 64.5 | |
| 安瓿瓶 | 12.8 | 0 | 3.9 | 1.1 | 2.3 | 0 | 0 | 8.1 | 1.4 | 70.2 | |
| 平板玻璃 | | | | | | | | | | | |
| 浮法(UK) | 13.0 | 0.6 | 8.4 | 3.9 | 0 | 0 | 0 | 1.0 | 0 | 72.6 | $SO_3$,$Fe_2O_3$ |
| 弗克法 | 12.3 | 0.7 | 8.8 | 3.6 | 0 | 0 | 0 | 1.8 | 0 | 72.1 | $SO_3$,$Fe_2O_3$ |
| 铅晶质玻璃 | | | | | | | | | | | |
| 英国 | 5.1 | 7.2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 30.0 | 1.0 | 0 | 56.5 | |
| 欧洲 | 1.0 | 14.9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 24.0 | 0.1 | 0 | 60.0 | |
| 化学仪器玻璃 | | | | | | | | | | | |
| 派来克斯 | 4.1 | 0.5 | 0.3 | 0.2 | 0 | 0 | 0 | 2.2 | 11.9 | 80.8 | |
| 卡瓦赖尔 | 7.6 | 7.7 | 7.4 | 0.3 | 0 | 0 | 0 | 0.6 | 0 | 76.4 | |
| 维克玻璃 | | | | | | | | | | | |
| 熔化好后 | 6.6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3.5 | 26.9 | 62.7 | |
| 浸析后 | 0.2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.8 | 4.0 | 95.0 | |
| 封接玻璃 | | | | | | | | | | | |
| 钼 | 4.8 | 0.7 | 0.9 | 0 | 0 | 4.6 | 0 | 4.8 | 8.4 | 75.5 | |
| 钨 | 4.0 | 1.8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.0 | 16.9 | 75.3 | |
| 玻璃纤维 | | | | | | | | | | | |
| E 玻璃 | 0.5 | — | 19.0 | 3.5 | 0 | 0 | 0 | 15.0 | 7.0 | 55.0 | $F_2$ |
| 纺织玻璃 | 1.0 | 0 | 18.0 | 4.5 | 0 | 0 | 0 | 14.6 | 7.4 | 54.3 | |
| 矿物棉 | 3.5 | 1.1 | 10.4 | 10.3 | 0 | 0 | 0 | 13.5 | 0 | 65.0 | 15.5$Fe_2O_3$ |
| C 玻璃 | 8.5 | 0 | 14.0 | 3.0 | 0 | 0 | 0 | 4.0 | 5.0 | 65.0 | |
| 白炽灯玻璃 | | | | | | | | | | | |
| 灯泡 | 16.3 | 1.0 | 5.5 | 3.40 | 0 | 2.0 | 0 | 1.40 | 0 | 70.3 | |
| 夹头 | 12.9 | 0.9 | 0.4 | 0 | 0 | 0 | 22.6 | 0.5 | 0 | 61.8 | |
| 夹头 | 5.1 | 7.2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 30.0 | 1.0 | 0 | 56.5 | |
| 钠蒸汽灯 | | | | | | | | | | | |
| 内涂层 | 14.0 | 0 | 6.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 24.0 | 48.0 | 8.0 | |
| 内涂层 | 6.5 | 0 | 10.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 23.7 | 37.0 | 22.6 | |
| 内涂层 | 0 | 0 | 5.0 | 0 | 0 | 10.0 | 0 | 32.5 | 24.0 | 0 | 28.5$P_2O_5$ |
| 外套壳 | 15.0 | 1.0 | 6.4 | 3.7 | 0 | 2.3 | 0 | 1.5 | 0.5 | 69.1 | |

总量不到 100%是因为没有计入一些微量成分(如澄清剂或脱色剂)。

### 1.2.1 对用户重要的性质

在整个庞大的玻璃组成范围内许多性质变化相当平稳。为了满足特定的需求,使用者希望选择能适合自己用途的玻璃。这需要确定最重要的性质并寻找与所要求的数值靠得最近的玻璃成分。哪一种性质重要应由用途决定。从设计者的观点看来,强度总是应首先考虑的。然而,由于玻璃的实际强度大多由表面缺陷决定,因此一般来说,强度较少依赖于组成,且常在规格要求中略去不提。至今当提及强度时,商品玻璃仅分为两种,或者是纯石英玻璃或者是"其它玻璃"。

• p. 20 •

另一个重要性质就是耐腐蚀性质。好玻璃一般来说是稳定的,如氧化物玻璃,但能被水或其它化学物质所侵蚀。化学稳定性强烈依赖于成分,特别是氧化钠和氧化铝含量,因此设计时应该考虑这一点。另外,我们还提到对个别应用必不可少的性质,包括折射率、电阻率、热膨胀、辐射透过或吸收、软化温度等等。这些性质分成两类:需要确切值的性质,如光学玻璃折射率或封接玻璃的热膨胀;只需了解其大致范围的性质,如化学稳定性或对抗热冲击性重要的热膨胀。

### 1.2.2 对生产者重要的性质

除了由使用者所确定的性质要求外,还有几种对玻璃制备很重要的性质。黏度-温度特征对于成形起关键作用,图 1-6 为一些有代表性玻璃的黏度曲线,表明可以获得较宽的成形温度范围。

另外,从熔化到开始成形操作所需要的温度必须在液相线温度之上。实际的析晶特征可能不很重要,但有必要知道析晶时晶体生长是快是慢。玻璃生产者也想尽可能得到容易熔化、澄清和均化的玻璃,但这些因素并不能具体定作标准性质。

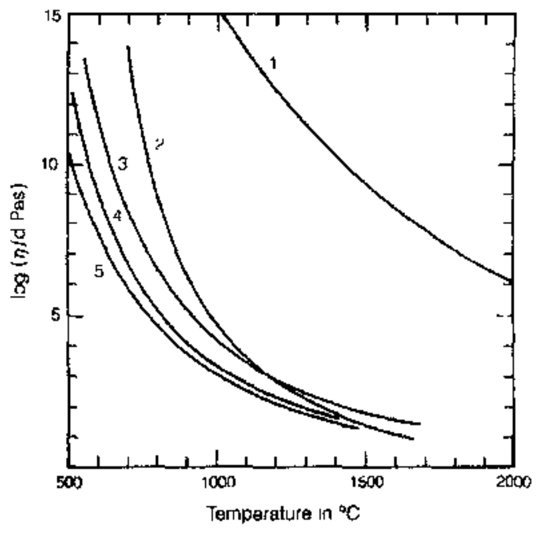


图 1-6 一些常用玻璃的黏度-温度关系
1)熔融石英;2)纤维玻璃;3)器皿玻璃;4)二元碱硅酸盐玻璃;5)铅晶质玻璃

一些玻璃含有多价态元素,必须对这些元素的氧化状态进行控制。最熟悉的例子是含铁玻璃的脱色,在玻璃中铁应尽可能氧化成三价,三价颜色比同样浓度的二价更淡。另一方面,为了制作吸热玻璃,希望将铁还原成在近红外波段有较宽吸收峰的二价。氧化-还原的控制一般主要是通过在配合料中加入氧化剂或还原剂来进行,但部分是通过窑炉气氛控制。在小规模实验室里,可用特定气氛使熔体达到平衡来控制氧化态,但这难于应用到大批量生产中。

配合料在很大程度上影响熔化温度、熔化期间分相的程度、挥发损失及澄清和均化。添加微量成分也能影响对氧化和整个熔化性能的控制,也就是说,添加量常低于 1%的阳离子或阴离子可以通过彼此间的相互作用来控制氧化或对熔化、澄清和均化产生有益的

影响。铁和砷、锑或铈之间的相互作用能在脱色方面起重要作用。硫酸盐是最广泛使用的澄清剂，砷很有效但现在使用较少，因为法律上控制它的使用，而氟可能更有效。通常玻璃制作者希望用户能允许合理调整玻璃成分以优化这些因素。

• p. 21 •

### 1.2.3 玻璃成分的选择

以上考虑的应用性质和制备性质列出来有十余个。找到一种玻璃来满足所有这些要求是不易的，然而若仅需要一些性质具有确切值而另一些性质只具有某个确定的范围，这个任务则较容易。需满足的约束条件的数目是导致大多数商用玻璃制作复杂化最重要的原因。大多数玻璃至少含有 6 种主要成分：碳酸钠、碳酸钾、碳酸钙、碳酸镁、三氧化二铝和二氧化硅。实际上，有许多种玻璃不需要很多成分就能制作出来，尽管大多数元素有某些特殊的用途，最普遍使用的其它氧化物包括：$Li_2O$，$ZnO$，$B_2O_3$，$BaO$ 和 $PbO$。

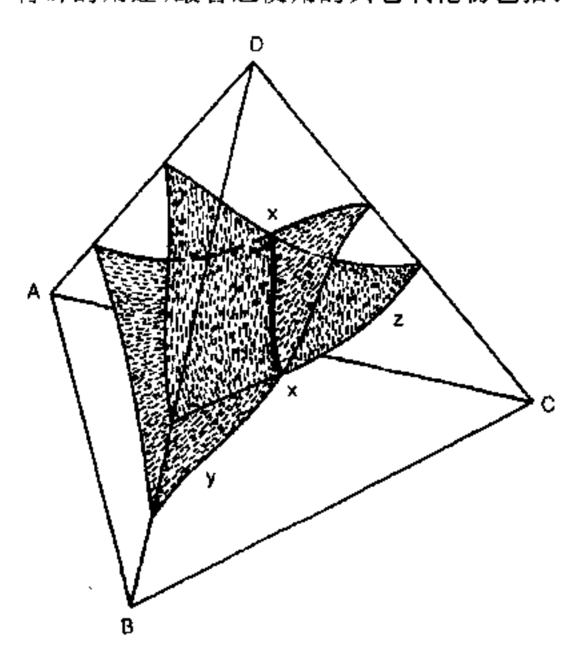



图 1-7 四组分系统中(A-B-C-D)两种不同性质($Y$ 和 $Z$)的数值曲面。在 $XX$ 线上的所有成分，$Y$ 和 $Z$ 具有恒定数值。在确定了该直线上某点的具体成分后可以获得与之匹配的第三性质

若想从二元系统中选择玻璃，只有两个自由度：1)具体系统的选择(如 $Na_2O$-$SiO_2$，$K_2O$-$SiO_2$ 或 $Li_2O$-$SiO_2$)；2)个别成分。选择成分使某种性质如热膨胀系数能达到所要求的值，但所有其它性质就因此而确定。若添加第三种成分，可保持热膨胀系数不变，从而调配另一种性质。对四组分玻璃来说，可调配三种性质，依此类推见图 1-7。从形式上看，调配具有 $n$ 个特定性质的玻璃，需要 $n$ 个自由度，需要 $n+1$ 个组分。

• p. 22 •

若约束条件超过自由度数，不可能满足所有的要求，此时必须采用折衷的方法。玻璃成分的选择以前主要依靠玻璃工艺师的直觉和经验，首先选择成分，测性质，然后作出预想，重复这个过程直到达到所要求的结果为止，这是一个粗糙的过程。若能获得描述性质和组成之间关系的模型，这种工作就会容易得多，可大大减少所需的试验步骤和各种熔化试验和性能测试的次数。

### 1.2.4 组成-性质关系

大多数组成-性质关系的研究限于不超过三个组分的系统。当研究的目的是产生从玻璃成分预测性质的模型时，则属例外。与此有关的有几个影响因素。最重要的是科学家们想用一个简单有意义的系统进行研究，而困难在于用二维示意图表达如上图中所示的三组分以上系统的数据。后者在计算机能使用在多维空间工作以前是一个非常棘手的问题。由 Mazurin 及其同事所编的 6 册书中所收集的关于组成-性质的数据集(1976—1981)是

非常全面的和宝贵的，其研究仅限于三组分。涉及更复杂玻璃的一些问题可以参阅 Volf (1961)的著作，从中可得到关于几种复杂类型玻璃的许多观点。但关于各种单一成分对设计一种新玻璃具体影响的资料则较少。

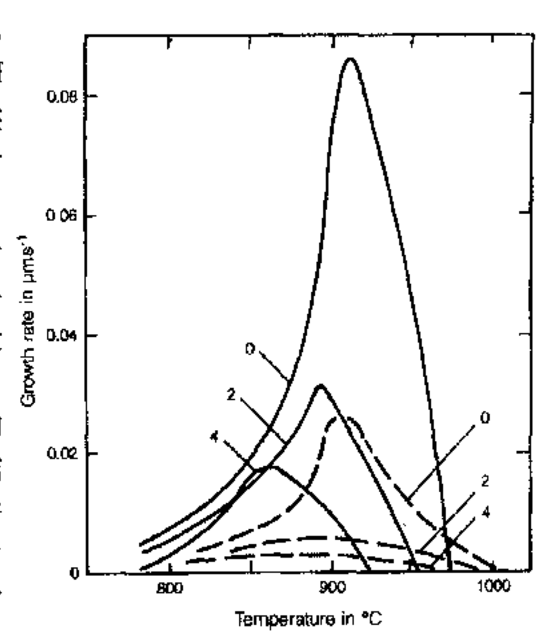



图 1-8　含有 0,2,4%MgO 的平板玻璃的析晶特征。实线为佚透石，虚线为方石英[资料来自 Swift(1947)]

研究新组成来解决生产问题最熟悉的一个例子是平板玻璃。Fancault 在第一次世界大战期间，第一次将平板玻璃垂直引上法投入生产。由于平板玻璃拉制的固有不稳定性，这些方法对拉引玻璃的黏度和玻璃板的冷却速率都有很严格的要求，结果，最初的钠-钙玻璃温度不得不接近液相线温度而易于析晶。多年来，这一直成为严重的问题。后来用氧化镁取代部分氧化钙可降低液相线温度而使这个问题得到缓解，但仍有许多生长较慢的晶体产生。Swift(1947)写了有关这方面的经典著作，见图 1-8。从此平板玻璃组成含有约 8%的 CaO 和 3.5%的 MgO。

• p. 23 •

另一个重要问题是灯泡玻璃，玻璃要与灯丝封接。玻璃必须具有能与灯丝封接的合适热膨胀系数、合适的软化点和在灯泡工作温度处仍有较高的电阻率。第二个要求意味着玻璃中碳酸钠含量较高，但又与第三个要求冲突。在成分上使用类似于英国铅晶质玻璃的铅玻璃可满足这些要求，今天这种类型的玻璃更多的是用于制作灯泡而不是制作装饰品。

### 1.2.5　组成-性质关系模型

大量的实验工作已获得了可以根据成分计算性质的数据。所幸的是，简单的加和公式对于几个重要性质用于常用玻璃的整个组成范围都是成功的。大多数工作应归功于早期的多位玻璃工艺师所做的努力，其中关于这方面最古老的研究之一是 Winkeliman 和 Schott(1894)所做的工作。这样的模型完全是经验公式，准确度和适用范围都不清楚。这些被广泛采用的模型所适用的性质包括热膨胀系数、室温密度、折射率、杨氏模量、泊松比、介电常数、表面张力、比热和热导率。Scholze(1977)的著作中最引人注目的特征之一就是含有许多有关这方面的模型、有效范围和预测的对比。

传统的模型几乎都假设性质是组成的简单线性函数，能以公式

$$X = \sum a_i c_i \tag{1-1}$$

或

$$X = a_0 + \sum a_i c_i \tag{1-2}$$

计算。其中 $X$ 是性质值，$a_i$ 为每种成分的系数，$c_i$ 为每种成分的浓度。浓度常常用最方便的重量比表示，一般来说，摩尔百分比可能更好，尤其是玻璃成分是由不同摩尔质量的氧化物组成时。但因是线性近似，准确度并不总会因换算成摩尔百分比而得到改进。因为 $m$

个组分仅有 $m-1$ 个自由度，有时组成由其它成分与二氧化硅含量的比值来表示，这时必须使用式(1-2)，系数 $a_0$ 代表二氧化硅的理论值。若回归线与数据靠得很近，就没有必要使用系数 $m-1$。有时当拟合曲线可接受但又不是很好时，使用系数 $m$ 使在拟合曲线上增加一个自由度，可得到较好的结果。

在计算机发展之前，处理数据和获得一组最好的系数是一项很繁重的工作，显然对大多数研究者来说，复杂模型的计算是一项艰巨的任务。有时发现，性质的倒数与成分有较好的关系，但还没有对其进行具体的和细致的研究。

• p. 24 •

不幸的是，现有玻璃结构的认识还不能为准确处理组成-性质之间关系提供更科学的基础。近几年来，最重要的进展是通过计算机硬件和软件的发展使模型和分析方法更为成熟。最早提出用深厚的理论基础来进行研究的想法之一是 Huggins 和 Sun(1943)的工作，他们使用了摩尔体积而不用简单的密度计算因素。Huggins 将他的研究用于光学常数和密度的计算。下节讨论一些对玻璃工程技术人员最有趣的性质和存在着的一些困难。

#### 1.2.5.1 黏度-温度关系

并不奇怪，黏度比大多数其它性质更引起注意。形成简单有用方法的最先想法之一是 Okhotin 的方法，他的工作已由 Braginskij(1973)讨论。

Lakates 等人(1972—1981)的工作是最有名的试验之一。他们对一组精心选择的玻璃亲自进行了具体测量和结果分析。这项工作起初只是针对比较接近器皿玻璃和平板玻璃所使用的范围较窄的成分(Lakates 等，1972a)，但经验表明，在合理的精度范围内可以外推至原有范围之外。他们特别成功地发现了 Vogel-Tamann-Fulcher 黏度公式中的 $A$，$B$，$\Theta_0$ 常数：

$$\log\eta=-A+B/(\Theta-\Theta_0) \tag{1-3}$$

$A$，$B$ 和 $\Theta_0$ 可用各项氧化物简单的加和来很好表达。因此对于 $m$ 组分、自由度为 $m-1$的玻璃：

$$A=a_0+\sum a_ic_i (i=0 \text{ 到 } m-1) \tag{1-4}$$

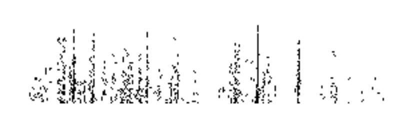
$$B=b_0+\sum b_ic_i \tag{1-5}$$

$$\Theta=\theta_0+\sum \theta_ic_i \tag{1-6}$$

他们原来的测量和分析只局限于含有碳酸钠、碳酸锶、氧化钙、氧化镁、氧化铝和二氧化硅的成分范围，但后来扩展到还含有少量几种其它氧化物。在各自的实验中，他们也研究了铅晶质玻璃(Lakates，1977，1978，1979)和绝缘纤维玻璃(Lakates 等，1981)。

地质学家对硅酸盐的黏度感兴趣，尽管不像玻璃工程技术人员所要求的那么精确，已有关于地质系统黏度估算的两篇有趣的论文发表，但至今还没能对他们自己的估算与讨论过的结果进行比较。Bottinga 和 Weill(1972)综述了宽阔的玻璃成分变化范围中的黏度数据，并指出，当用 $\ln\eta$ 与 $SiO_2$ 的摩尔分数($X_{SiO_2}$)作图时，数据点分布相当离散，但选择了符合得最好的几条分段拟合直线，边界在 $X_{SiO_2}$=0.35，0.45，0.55，0.65，0.75 和 0.81 处。然后他们用简单的线性加和关系来估算 11 种氧化物($SiO_2$，$TiO_2$，$FeO$，$MnO$，$MgO$，$CaO$，$SrO$，$BaO$，$Li_2O$，$Na_2O$ 和 $K_2O$)中每种氧化物从 1200～1700℃每间隔 50℃的 $\ln\eta$ 值，且氧





化铝是通过 6 种铝酸盐[(Na,K,Mg,Ca,Ba 和 Mn(如 $MgAl_2O_4$)]引入,对估算的和报道的数据进行了合理、具体的比较。正如他们所料,比较表明,在高温时符合得很好,温度越低,偏差越大。他们报道,77%位于$\pm0.25\ln\eta$范围内,而 99%位于$\pm0.75\ln\eta$范围内。

Shaw(1972)的部分研究工作是以 Bottinga 和 Weill 和工作为基础的,但所用的方法不同。根据他们引用的例子,对黏度对温度的依赖关系给出了比 Bottinga 和 Weill 更好的拟合。他们还认为黏度的自然对数是每种氧化物贡献的总和,但与温度的关系则可认为是简单的 Arrhenius 形式:

• p. 25 •

$$\ln\eta=\ln\eta_0+E^*/T \tag{1-7}$$

活化能 $E^*$ 可通过伪二元硅酸盐系统所计算得出的系数乘以每种氧化物的摩尔分数这个加和关系来描述。这个关于黏度-温度曲线形式的假设意味着外推至较低温度和很高的黏度范围是不可靠的。在典型的钠-钙-硅玻璃系统中,从 1400℃到 600℃时,粘滞流动的表观活化能约增大 2.5 倍,所以在寻求将 Shaw 模型用于在较低温度时,这是一个严重缺陷。

在较高温度下,这些方法中的任何一个都比玻璃工业通常所用范围之外的成分所适用的模型给出较好的结果。但与这些模型相比,玻璃工程人员常常对低温和高黏度更感兴趣。

#### 1.2.5.2 液相线温度

液相线温度是一种处理起来会遇到难度的重要性质。液相线表明了大多数系统的最低点、转折点及最高点,多元线性回归分析在此不大会获得成功。这是通过检查 Latatos 等人(1974,1976a)用简单的线性回归法计算液相线温度所得出的结论。正如组成范围很窄时所预计的那样,他的模型对于获得一些因子的数据符合得很好但对于其它组成有较大误差。这个问题的可能解决方法是将系统分成不同区,单独考察各个区域。用 Babcock (1977)所建议的基本相域,对液相线温度研究有显著的成效。作者确信对于原来分析的大多数玻璃成分,这种方法能使钠-钙-铝-硅系统的液相线温度(Silverman,1939)误差在±8℃范围内,最大为 18℃。

为了简化曲线拟合,将曲线分成若干短直线,可将曲线由一系列直线来表达。将模型计算的组成区变窄虽具有较好的精度,但推广到这个区域以外时,误差变大。特别是当一条复杂曲线由几段独立线段所模拟时,情况尤其如此。

• p. 26 •

改进液相线温度预测的可靠性一直为 Backman 等人(1990)所研究。这项工作力图使用以热力学为基础的模型以及经验回归分析来预测钠-钙-硅系统的液相线温度,也测量了含有 10 种组分 50 个成分的复杂玻璃的液相线温度。在计划该研究时希望能够确定每种微量成分的系数,该系数可通过从纯粹以钠-钙为基础的玻璃的数值变化而估算这些多组分玻璃液相温度的可靠值。事实上,整个数据体系的多元回归分析是对模型的最好检验,部分是因为缺少一些必不可少的数据,即使对于基本的钠-钙-硅系统来说,也不可能得到准确的热力学模型。然而,这种最好的模型用于一些组分时仍有 100℃左右的误差。惊奇的是,当考虑需要多少实验才能建立非常明确的三元相图时,仅仅需要 55 个多组分

玻璃的数据就可产生一个足够精确的模型。

1.2.5.3 比热

比热常常是从事熔化或成形操作的研究者们所关心的性质。在成形操作期间难以测量玻璃温度，惟一容易进行测量的方法是将玻璃流入量热计里确定玻璃所含的总热量。若现有一个合适的比热计算模型，则玻璃的平均温度能根据总热量很快地用模型计算出来。

比热随温度而变化，温度升高，比热上升的速率下降。在 0K 时比热为零，温度很高时，接近极限值 $3R$/原子($R$ 为气体常数)。因此确定是需要具体温度的比热值还是某个温度范围的平均值是很重要的。对于后者，是以传统实验直接得到数据，而对于前者，是将已知温度下的样品滴入量热计而测得。

Sharp 和 Ginther(1951)报道了第一个简单的模型，后来 Moore 和 Sharp(1958)稍稍作了改进。Sharp 仍假设所有玻璃的比热都具有相同的温度依赖关系。现有可靠数据表明，作为一个很粗略的近似，这是非常合理的。近年来 Richet(1987)提出了一个较好的模型，该模型认为比热与温度的关系随氧化物的不同而不同。但他的分析所涉及的温度范围仅到 950℃左右，因此用于玻璃成形操作温度范围时没有所预料的那样准确。

1.2.5.4 热导率

传热是玻璃熔化、成形操作以及退火和热处理的关键因素，因此常常需用到热导率数据。遗憾的是，它是最难于估算的性质之一。真热导率在室温上下较易测量，Russ(1928)和 Ractliffe(1963)发表了关于从玻璃成分计算热导率的一些因素的结果。Scholze(1977)对此曾作讨论，指出至少对于所检测的样品来说，他们的复杂计算与实验结果符合得较好。

一个重要而复杂的问题是大多数玻璃对热辐射的选择透过。在足够高的温度下，玻璃体中的任何元素都能透过和吸收部分辐射。若玻璃处于稳态，则任何受热辐射的元素都一定会重新辐射出同量的热量。这样，在整个玻璃中，一个辐射接着一个辐射的过程使得在真热导率甚至为零的材料中都能透过大量的热流。这一过程受到两个限制：1)吸收系数低到以致于由玻璃体吸收的辐射可忽略不计或 2)吸收系数高到以致于辐射穿透的深度可忽略不计。前一种情况可用空腔的空间辐射传热方法；后者则可适当处理为简单的传热，而大多数玻璃位于这两者之间。

• p. 27 •

在辐射传热起重要作用的波长范围内，大多数玻璃的红外透过率随波长的变化很大，其中辐射传热可由 Wien 规则估算。按照 Wien 规则，在绝对黑体内的任何一点，辐射能量与波长的分布曲线由

$$\lambda T = k_i \tag{1-8}$$

确定，其中 $k_i$ 值取决于光谱上的所在点。下列三个值可满足我们现在的目的：

最大强度：$k_i = 2898(\mu m \cdot K)$

在长波段的 90%处：$k_i = 2195$

在短波段的 90%处：$k_i = 9375$

大多数无色硅酸盐玻璃在 350mm 到 4.5$\mu m$ 之间透过性很好。这意味着黑体辐射的最大强度位于玻璃在 370—8000℃之间的透过范围内，在高于 215℃的温度下硅酸盐玻璃

的辐射透过率是较高的。很显然,辐射传导对玻璃的许多过程都是重要的。幸而,不用数学讨论辐射问题,只需通过将有效传导率代入普通的传导公式时得到解决。

有效热导率定义为

$$\lambda=\lambda_0+\lambda_R \tag{1-9}$$

其中 $\lambda_0$ 是真热导率,$\lambda_R$ 是辐射热导率。

这个概念由 Schuster(1903)首次提出。概念表明,当一束平行辐射线通过具有部分透过性质的灰体传播时,由于同时存在发射和再吸收,则净热流密度可表示为

$$q=(8n^2\sigma T^3/\alpha)\mathrm{d}T/\mathrm{d}x \tag{1-10}$$

与热导率类比得:

$$\lambda_R=8n^2\sigma T^3/\alpha \tag{1-11}$$

其中 $n$ 是介质折射率,$\sigma$ 为 Stefan-Balzmann 常数,而 $\alpha$ 为材料吸收系数(见第 12 章),在三维空间中,辐射热导率变为

$$\lambda_R=16n^2\sigma T^3/3\alpha \tag{1-12}$$

因此可以假设总热流由真热传导和辐射热传导之和确定,以便计算时可将传导过程看作仅仅是传热过程,而热导率可由式(1-9)和式(1-12)确定。

计算 $\lambda_R$ 值时会立即遇到困难。许多玻璃着色剂和像铁这样的杂质使 $\alpha$ 更强烈依赖于波长,这使得能代表等价灰体的最好值的估算并不那么容易。由于吸收谱可能受到玻璃温度强烈影响,在许多情况下仅仅测量室温吸收光谱是不够的。

当辐射为主要时,有效传导率在 600℃以上时与温度的制约关系很强烈,在 1200℃时它可能比真传导率大一个以上数量级。随温度升高而增加常常低于 $T^3$ 项,这表明,由于 $\alpha$ 变化,它可表现为折线,见图 1-9。

• p. 28 •

当考虑玻璃的光学厚度时,情况变得更加复杂。不论玻璃的实际厚度是多少,使用辐射传导率的有效性取决于光学厚度 $\alpha x$。若光学厚度低于 0.1,则可以忽略辐射传热;$\alpha x>3$ 时,则中心区并不直接受到边界条件的影响。在玻璃中心部分的传热可用与辐射热导率同样的方法和忽略边界条件来处理。然而,若光学厚度介于这两者之间,则有效热导率变为玻璃体实际厚度和边界条件及加热或冷却速率的函数。正如 Schuster 所表明,在辐射透明度改变的边界条件附近,温度梯度总是偏离于在块体玻璃中所发现的情况:在真热导率为零的材料中可能有温度不连续性,在该温度,真热导率将与实际值偏离。图 1-10 表明了由 Walther 等人(1953)所制作的厚玻璃中一些稳态温度分布的预测。因此在许多实际情况下,特别是中等厚度的玻璃块中,有效热导

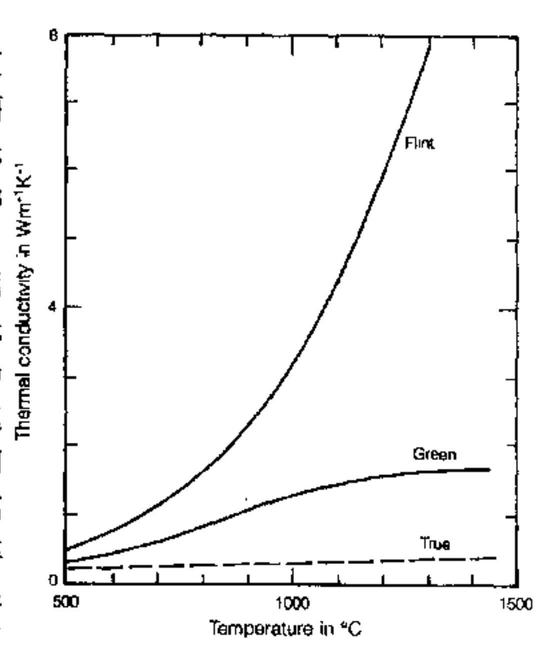



图 1-9 在一定温度范围内无色火石玻璃和绿色器皿玻璃的典型有效热导率和真热导率的比较[资料来自 Genzel(1953)]

率不易估算。然而，辐射剂量对熔窑内熔融玻璃体的传热起着十分重要的作用。而对于厚度不超过几个毫米、冷却或加热快速的玻璃来说，辐射剂量所起的作用则可忽略。

Gardon(1961)对这方面进行了最有权威性的综述。表 1-2 给出了引自 Gardon 的综述中的平板玻璃热导率的摘集；能看出辐射开始时的温度下几何因素和冷却速率对辐射的影响有多大。

• p. 29 •

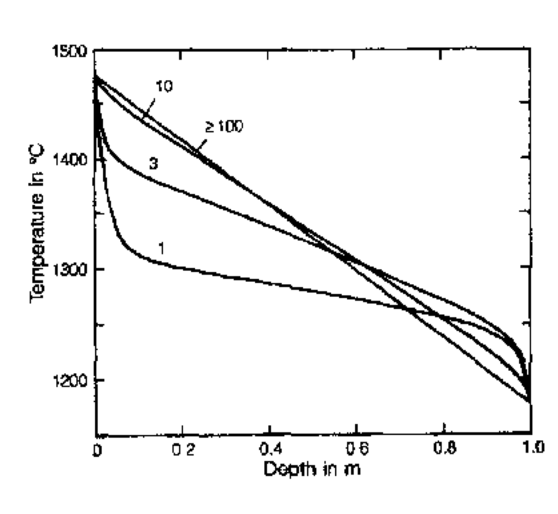



图 1-10 考虑燃气和底部耐火材料的黑体辐射后，配合料中所预计的温度分布。图中曲线上的数值为吸收系数 $\alpha(m^{-1})$[资料来自 Walther 等(1953)]

**表 1-2 不同测量条件下 600℃时平板玻璃的热导率**

| 条 件 | 有效热导率($W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$) |
|---|---|
| 稳态测量： | |
| 4.5mm 厚筒壁 | 0.84 |
| 6mm 厚板条 | 1.59 |
| 9mm 厚筒壁 | 1.63 |
| 18mm 厚筒壁 | 2.30 |
| 25mm 厚板条 | 1.67—2.09 |
| 50mm 厚板条 | 2.59 |
| 周期流动下测量： | |
| 83mm 半径圆筒 | 3.47 |
| 理论估算： | |
| 真热导率 | 0.837 |
| 厚体辐射传导 | 5.19 |
| 计算中所用的最佳值： | |
| 6mm 厚板条缓慢冷却 | 1.34 |
| 6mm 厚板条热韧化 | 1.00 |

1.2.5.5 小结

以上几节的各种例子表明：一个完善的性质-组成模型的发展并不就是完善的数据统计分析。由于大多数(但不是所有)玻璃性质变化较平缓，即使随组成的变化较快，也可通过线性回归表示在所限区域内。然而，当玻璃组成区域加宽时高次项常常变得重要。同样，正如 Lakatos 等人(1975)在他们有关化学稳定性的著作中所提出的：甚至对于很受局限的玻璃组成范围，高次项有时也是重要的。关于整个经验模型的另一个问题是，对于一组特定的数据所获得的系数仅仅对特定的分析才是有效的。

在完全依靠计算机模型设计新的玻璃成分之前还需做许多有关性质的研究工作，如液相线温度、化学稳定性、电导率和比热。然而，现有的模型确实能在可靠的近似方面提供有价值的帮助，一般来说这个近似模型不需要进一步实验就能接近一个合适的确定成分。Turkdogan(1983)广泛研究了水泥和玻璃，为玻璃研究者通常所参考的资料来源提供了可靠的补充资料。

表 1-3 和 1-4 给出了利用简单的加和关系预测玻璃性质的选择因子，然而，这些表未给出精度和有效范围，在使用前，建议读者查阅 Scholze 的原著(1977)。

• p. 30 •

**表 1-3　计算多组分玻璃密度、折射率、热膨胀系数、杨氏模量和表面张力的 Appen 因子**

| 性质 | 密度 | 折射率 | 热膨胀系数 | 杨氏模量 | 表面张力 |
|---|---|---|---|---|---|
| 公式 | (1-1) | (1-1) | (1-1) | (1-1) | (1-1) |
| $c_i$ 的单位 | mol% | mol% | mol% | mol% | mol% |
| $Li_2O$ | 11.0 | 1.695 | 27.0 | 8.0 | 450 |
| $Na_2O$ | 20.2 | 1.590 | 39.5 | 5.95 | 295 |
| $K_2O$ | 34.1 | 1.575 | 46.5 | 1.1 | * |
| MgO | 12.5 | 1.610 | 6.0 | 9.2 | 520 |
| CaO | 14.4 | 1.730 | 13.0 | 11.15 | 510 |
| ZnO | 14.5 | 1.710 | 5.0 | 6.0 | 450 |
| SrO | 18.0 | 1.770 | 16.0 | 9.65 | 490 |
| BaO | 22.0 | 1.880 | 20 | 6.25 | 470 |
| PbO | 20.0—23.6 | 2.5—2.35 | 13.0 -19.0 | 4.3 | * |
| $Al_2O_3$ | 40.4 | 1.520 | 3.0 | 11.4 | 580 |
| $B_2O_3$ | 18.4—34.0 | 1.47- 1.710 | −5.0—0.0 | 1.0—18.0 | * |
| $SiO_2$ | 26.1—27.25 | 1.458 -1.475 | 0.5—3.8 | 6.5—7.1 | 290 |

资料来源：Appen(1949,1954,1956)，Appen 等(1961)。

各个因子的计算：

密度($g \cdot cm^{-3}$)

$SiO_2$：$c(SiO_2)<67, a(SiO_2)=26.1$；$c(SiO_2)>67, a(SiO_2)=23.75+0.035c(SiO_2)$.

$B_2O_3$：计算 $\varphi=(\sum c(R_2O)+\sum c(RO)-c(Al_2O_3))/c(B_2O_3)$，然后根据以下情况选择 $a(B_2O_3)$：

$c(SiO_2)$ 44—64；$0.33<\varphi<1, a(B_2O_3)=24.7+3.1/\varphi$；$1<\varphi<4, a(B_2O_3)=30.8-3.1\varphi$；

$\varphi>4, a(B_2O_3)=18.5$

$c(SiO_2)$ 71—80；$0.333<\varphi<0.5, a(B_2O_3)=24.7+3.1/\varphi$；$0.5<\varphi<1, a(B_2O_3)=15.4+7.8/\varphi$；

$1<\varphi<1.6, a(B_2O_3)=31.0-7.8\varphi$；$\varphi>1.6, a(B_2O_3)=18.5$；

PbO：计算 $\gamma=c(SiO_2)+c(B_2O_3)+c(Al_2O_3)$，然后按以下情况计算：$50<\gamma<80, a(PbO)=14.0+0.12\gamma$；$\gamma>80, a(PbO)=23.6$.

折射率

$SiO_2$：$c(SiO_2)<67, a(SiO_2)=1.475$；$c(SiO_2)>67, a(SiO_2)=1.5085-0.0005c(SiO_2)$.

$B_2O_3$：按上面方法计算 $\varphi$，然后按下面选择：

$c(SiO_2)$ 44—64：$\varphi<0.333, a(B_2O_3)=1.470$；$0.333<\varphi<1, a(B_2O_3)=1.616-0.048/\varphi$；

$1<\varphi<4, a(B_2O_3)=1.518+0.048\varphi$；$\varphi>4, a(B_2O_3)=1.710$.

$c(SiO_2)$71—80：$\varphi<0.333, a(B_2O_3)=1.470$；$0.333<\varphi<0.5, a(B_2O_3)=1.760-0.12/\varphi$；

$1<\varphi<1.6, a(B_2O_3)=1.518+0.12\varphi$；$\varphi>1.6, a(B_2O_3)=1.710$.

PbO：按上面方法计算 $\gamma$，然后按下面选择：$50<\gamma<80, a(PbO)=2.685-0.0067\gamma$；$\gamma>80, a(PbO)=2.350$.

热膨胀($10^{-8}K^{-1}$)(20—400℃)

$SiO_2$：$c(SiO_2)<67, a(SiO_2)=3.8$；$c(SiO_2)>67, a(SiO_2)=10.5-0.1c(SiO_2)$

$B_2O_3$：$\varphi=\{c(Na_2O)+c(K_2O)+c(BaO)-c(Al_2O_3)+0.7(c(CaO)+c(SrO)+c(PbO))-0.3(c(Li_2O)-c(MgO)+c(ZnO))\}/c(B_2O_3)$，$a(B_2O_3)=-1.25\varphi$；但 $\varphi>4$ 时，$a(B_2O_3)=-5.0$.

PbO：对于 a)无碱玻璃，b)含碱铅硅酸盐玻璃，$\sum c(R_2O)<3$，及 c)其它玻璃$[\sum c(RO)+\sum c(R_mO_n)]/\sum c(R_2O)<3$ 时，$a(PbO)=13$；其它玻璃不满足 a)，b)，c)时，$a(PbO)=11.5+0.5\sum c(R_2O)$.

杨氏模量(kbar)

$SiO_2$：$c(SiO_2)<67, a(SiO_2)=6.5$；$c(SiO_2)>67, a(SiO_2)=5.3+0.018c(SiO_2)$.

$B_2O_3$：$\varphi<1, a(B_2O_3)=1+14\varphi$；$1<\varphi<2, a(B_2O_3)=12+3\varphi$；$\varphi>2, a(B_2O_3)=18$.

表面张力($mN \cdot m^{-1}$)(1300℃)

* 不同玻璃熔体中有不同的影响，甚至因子的正负号都会发生变化。

• p. 31 •

表 1-4　计算黏度和室温热导率的因子

| 性质 | 黏度 | | | 热导率 | |
|---|---|---|---|---|---|
| 公式 | (1—2) | | | (1—1) | |
| $c_i$的单位 | wt/wt $SiO_2$ | | | wt% | |
| 作者 | Lakatos 等(1976) | | | Russ(1928) | |
| | $A$ | $B$ | $T_0$ | $1/\lambda_i$ | $v_i$ |
| $Li_2O$ | −3.180 | −11518 | −1329 | — | — |
| $Na_2O$ | −1.620 | −6601 | 50.0 | 10.70 | 0.3448 |
| $K_2O$ | 0.660 | −541 | −236 | 13.40 | 0.3448 |
| MgO | 5.890 | 5621 | −212 | 4.55 | 0.2564 |
| CaO | 0.640 | −6063 | 771 | 8.80 | 0.2564 |
| ZnO | 1.60 | −376.0 | 96.0 | 8.65 | 0.1695 |
| BaO | 0.260 | −2103 | 109 | 11.85 | 0.1408 |
| PbO | −0.500 | −2544 | 82.0 | 11.70 | 0.1000 |
| $Al_2O_3$ | −0.870 | 1521 | 140 | 6.25 | 0.3125 |
| $B_2O_3$ | −4.650 | −15511 | 1203 | 3.70 | 0.4255 |
| $(B_2O_3)^2$ | 16.27 | 40999 | −2765 | — | — |
| $SiO_2$ | — | — | — | 3.00 | 0.4348 |
| 常数($a_0$) | 1.713 | 6237.01 | 149.4 | — | — |

黏度

该项是用来确定 Vogel-Tammann-Fulcher 公式 $\log[\eta/(\mathrm{dPa\cdot s})]=-A+B/(\Theta-\Theta_0)$中的 $A,B,T_0$ 值。注意对于 $B_2O_3$ 有两项：$B_2O_3$ 和$(B_2O_3)^2$。

热导率

首先按公式 $v_i=100c_iv_i/\sum c_iv_i$计算每种氧化物的体积百分比，然后对 $v_i(1/\lambda_i)$求和得到 $1/\lambda'$的倒数，然后取该值的倒数($\lambda'$)并乘以 418.7 便得室温热导率。

### 1.2.6　玻璃成分选择的现代方法

为使玻璃成分的设计变得容易要做两件事。一个是发展更好的多维计算机模型，可用于更多性质、范围更宽的成分设计；另一个是从与传统相反的方向来解决这个问题，也就是首先确定性质，然后推导组成或与要求靠得很近的组成范围。Hoff 和 Call(1973)概括了使用优选技术从性质计算成分的研究程序的可能性。为此，Westerlund 等(1983)报道了更详细的程序说明。如果所需的性质-组成模型存在并给出他们所用的模型，把这个程序用在黏度-温度曲线，热膨胀、杨氏模量、泊松比、化学稳定性、密度和折射率确定 6 个点，可用权重因素来突出对重要性质的影响。

实际上，Westerlund 等(1983)已将这个方法向前推进了两个有价值的步伐。第一是用配合料计算，不仅仅是玻璃组成；第二包括原材料价格，要求用 Kiessling 和 Dressel(1979)所建议的配合料成本优化。

• p. 32 •

### 1.2.7 原料的选择

选用最便宜的原料并不是理想的选择，因为原料选择对玻璃熔化和玻璃质量有很重要的影响，这一点计算机模型是不能识别的。然而，考察节省原料费用的可能性是一种非常有用的工具，且已得到成功应用(Hatakka，1986)。如上所述，原料的选择对熔化的难易和玻璃质量及成本有很大影响。即使最普通的玻璃使用自然矿物原料和廉价生产的化学原料，原料费也是熔化所用燃料费用的两倍之多。这是玻璃工业界努力达到的燃料最有效使用的结果，这表明使用廉价原料是十分有吸引力的想法。然而，这还并不是最好的选择。总熔化成本取决于玻璃熔化和澄清的难易和玻璃的质量，还有窑炉寿命。有时购买一批很昂贵的原料认为也是值得的，因为这制约着其它因素。West-Oram(1979)对玻璃原料进行了详细的综述。

配合料的选择也可能受熔体氧化态的控制要求的影响。为此，配合料氧化还原数常常是有用的。Manring 和 Hopkins(1958)提出，影响氧化或还原能力的因素可确定每种原料，然后用传统方法进行加和以便能获得可描述所形成玻璃的氧化态数值。这些因素是以简单碳的还原作用为基础，但需根据经验不断修正。Simpson 和 Myers(1978)也描述了这些因素及其用途。作为这个概念的最新改进所提出的"化学氧需求"似乎并没有多大优越性。

下节讨论玻璃熔化，应足够注意"熔化"是很复杂的，预测怎样才能产生最好的结果。以计算机计算为基础对熔化、澄清或均化进行准确预测的可能性还很遥远。

## 1.3 玻璃的熔化

### 1.3.1 引言

重要的是认识到玻璃制作者们并没有按照严格的科学含义来使用"熔化"这个词，大多数玻璃熔化是在低于难熔组分的熔点下进行的，难熔组分一般是指石英颗粒。若玻璃用普通的熔化法生产，此法则是考虑到熔化成本和生产规模所优先选择的方法，当用此法能生产一种合格品时，没有理由选择更受局限性的和费用更大的方法。然而，研究取代普通的熔化法是目前十分活跃的主题。

• p. 33 •

溶胶-凝胶法和 CVD 法在高技术应用中发挥着重要作用，这些技术通常耗资大，局限于小规模生产，他们将在下章讨论。人们常说，溶胶-凝胶法能使难熔玻璃如纯石英玻璃的生产节省能量，因为所用的温度很低，实际上仅仅考虑了最后一步的能量消耗。但当考虑溶胶-凝胶法的原料制作所消耗的能量时，总体上这种方法使用的能量更多，原料价格就说明了这一点。

关于大规模的电熔法也有同样的说法。使用一个设计得很好的电熔炉所具有的能量利用率应该是一个好燃气炉所达到的两倍多，但设计很好的玻璃熔窑的能量利用率大大高于火电站的效率。因此，一般来说，在使用前，将天然气或石油的热能转变成电能并不是经济的。但是，若玻璃成分中含有一些重要的挥发性组分或当地由水电站供电时，电熔窑有其长处。大规模生产的经济运行必须考虑到所有相关因素包括窑炉的固定资产和运转成本。Stanek(1977)对电熔窑进行了详细讨论。

### 1.3.2 能量要求

硅酸盐玻璃通常在1400—1600℃之间的温度下熔化,而成形操作需要熔体具有一定的黏度,与此相应的温度范围为1050—1200℃。原料从室温加热到高温,然后由高温熔体冷却到室温需要消耗大量的热量,其中大部分热量被浪费。因此有必要对能量的利用率进行估算。所需能量由两部分组成,反应热和玻璃配合料从室温加热到最高温度所需的显热。

#### 1.3.2.1 反应焓

有关玻璃熔化反应的准确数据极少。因此可把玻璃看作为具有适当配比的化合物的混合物。假设硅酸盐液体混合热为零,化合物的基本数据可以获得。实际上混合热并不为零,但可能小到可以忽略不计。对于含有碳酸盐的钠-钙-硅系统配合料:

$$Na_2CO_3+SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3+CO_2\uparrow+\Delta H_1 \quad (1\text{-}13)$$

$$Na_2SiO_3+SiO_2 \rightarrow Na_2Si_2O_5+\Delta H_2 \quad (1\text{-}14)$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO+CO_2\uparrow+\Delta H_3 \quad (1\text{-}15)$$

$$CaO+SiO_2 \rightarrow CaSiO_3+\Delta H_4 \quad (1\text{-}16)$$

将这些能量乘以摩尔分数然后加和可以得到熔化的整个热焓:

$$\Delta H_M=n_1\Delta H_1+n_2\Delta H_2+n_3\Delta H_3+\cdots \quad (1\text{-}17)$$

Kroeger(1953)和Kroeger等(1958)给出了常用数据和计算方法。

• p. 34 •

#### 1.3.2.2 显热

比热随温度和玻璃成分变化,所以要使用一定温度范围内的平均值。对于常用玻璃,可以使用前面所讨论的因素。对于大多数玻璃,上限温度接近熔化温度时平均比热接近1kJ·kg$^{-1}$,因此显热的粗略估算值容易得到。用这种方法计算的结果与表1-5中的结果一致。从这些数据可以看出:第一,显热大大超过反应焓;如玻璃要冷却到室温熔化温度降低到略高于液相线的温度,可以节省能量,但这并不是正确的结论。第二,在前面所谈到玻璃中,铅晶质玻璃似乎最易熔化,但用于化学仪器的硼硅酸盐玻璃又是最难熔化的。显然,熔化所需的理论能量并不能告诉我们这种玻璃是不是易于熔化。熔化反应的难易由重要反应的动力学所决定,而一般来说在绝热条件下石英颗粒的溶解是最慢的。看看这些玻璃的二氧化硅含量就可知道它们是否容易熔化:铅晶质玻璃的$SiO_2$含量约为56wt%,而Pyrex玻璃约为80wt%,其它玻璃约为72wt%。

**表1-5 玻璃熔化所需要的理论热量(kJ·kg$^{-1}$)**

| 类型 | 反应热 | 上升到指定温度所需的热量 | |
|---|---|---|---|
| | | 1200℃ | 1500℃ |
| 铅晶质玻璃 | 400 | 1830 | 2250 |
| 硼硅酸盐玻璃 | 410 | 1820 | 2250 |
| 器皿玻璃 | 475 | 2125 | 2620 |
| 平板玻璃 | 700 | 2420 | 2940 |

逻辑上认为使用玻璃形成时参与放热反应的原料是有益的。Pugh(1968)提出了一些基于用苛性碳酸钠或碳酸钠-氧化钙的想法。由于氢氧化钠涉及到放热反应,浇注富钠玻璃或熔体流入水中是很危险的。

然而，正如 Cable 和 Siddiqui 所指出，熔化焓较小并非是快速熔化、快速澄清或较好均匀度的保证。其中一个发现是 NaOH 和 $CaCO_3$ 混合可进行反应：

$$2NaOH + CaCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \tag{1-18}$$

这个反应在其它任何反应之前就已接近反应完全的程度。另一方面，显热的主要贡献确实意味着配合料的预热可大大节省燃料。但在配合料开始反应并形成粘料团时的温度下必须停止预热，粘料团会在设备上结块并与之反应；这个温度可能在 500℃以下。

· p. 35 ·

### 1.3.3 制备

在实验室和大批量玻璃生产过程中，轻视配合料的制备是一个严重错误。使用细心制备、均匀化的配合料对玻璃形成质量有较大影响。这里并不着重讲配合料制备和操作细节，仅指出一些重要因素。玻璃配合料常含有几种原料，通常在 7 种左右，原料的相对比例范围较大，颗粒大小不同，这使它们难于混合。当这些物质的密度、形状和摩擦性质分布范围较大时，则难于混合均匀或一旦到均匀混合后、熔化之前应避免分凝。如采用陶瓷工业上的长时间混合，则混合很少符合要求。有充分的证据说明投入窑炉的配合料质量对玻璃质量有很大影响。即使配合料混合得好，在熔化期间仍然有不可避免的分层趋向。配合料的成功混合以及工业窑炉供料系统的传送设计操作都是许多有益想法和经验的汇集。在实验室，注意原料称量的准确度、原料混合和避免分凝同样是很重要的。

可以说，现在对固体混合的科学原理已有相当好的认识，主要关心粒子系统中的随机扩散运动。仅当由搅拌或振动整体材料使粒子处于运动状态时才能形成扩散运动。但当所考察的粒子性质相差较大时，该理论就无能为力。不同尺寸、形状等意味着不同粒子在引力作用下总有不同的行为。由于混合时间过长或因振动或混合和加料到窑炉时的自由下落作用而引起分凝。添加几个百分点的水可能有助于抑制配合料分凝。Poole(1963)和 Fletcher(1963)等人在英国"玻璃工艺杂志"上发表了一些在这方面非常有价值的文章。

### 1.3.4 熔化的各阶段

玻璃熔化包括许多很复杂的阶段，在这些阶段中不同物理化学现象占主导地位。为方便起见，分阶段讨论。但值得注意的是，这些阶段在时间和空间上是交叉的，且相互影响。图 1-11 表明了划分整个熔化过程的最可靠的方法。对各阶段讨论如下。

· p. 36 ·

#### 1.3.4.1 配合料加热

可将普通硅酸盐配合料加热到 400℃时探测熔化反应，但反应常常不够快，直到 600℃左右时反应才变得明显。一些附加过程如水分的挥发或低熔点微量组分的熔化，在

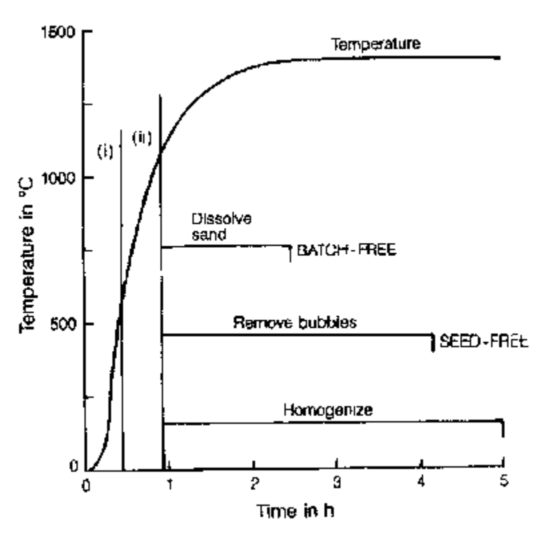



图 1-11 玻璃熔化阶段示意图。(i)表示配合料还没有达到反应温度；(ii)表示剧烈反应所持续的时间

较低温度下就可进行。

玻璃配合料主要由导热性差的原料组成，怎样加热配合料还值得进一步研究，可以举一个简单的例子来说明。设想窑炉每天能生产120吨玻璃，相当于每分钟要提供100kg配合料，将配合料看作是一张宽4米，厚0.5米的连续料毯送入窑炉，因此向前移动速度为0.083m/min。如果是条状固体材料，设其两个表面温度可很快加热到1400℃，根据传统理论，通过热传导，其中心温度达到600℃时所需的时间可由$\alpha t/l^2=0.33$计算。这里半厚度$l$为0.075m，而配合料的热扩散率$\alpha$约为$2.8\times10^{-7}m^2/s$，则配合料从加热到反应所需的时间约为110min，在此期间，料毯向窑内推移9.2m，在熔化完成之前，移动长度为20m。显然，这里过高估计了正在熔化的配合料所占据的窑炉长度。

有几个因素导致这个严重的误差。首先，配合料的热性质随温度变化，主要原因为配合料内有反应发生；第二，当反应进行时料毯的厚度并非固定不变；第三，反应所形成的液体流动和热气体对流都能增加传热速度。Jack 和 Jacqwest(1958)研究了以上所分析的简单模型的意义，并提出最小熔化长度应由给定产量的料毯厚度所确定。

Ito等(1954)将一层厚150mm的配合料加入盛有玻璃熔体、直径为1m的坩埚中，经测量发现，所有配合料温度都达到1000℃时需要60min，因此发生剧烈反应。根据我们的简单模型预测，中心温度达到1000℃时需要200min左右。Daniels(1973)发现，将厚度为40mm的配合料层加入温度为1400℃的玻璃液面上，在24min内配合料层中心温度就达到1000℃。对这两次观察的比较可以说明，在固体中单单由传热所预计的时间与厚度的平方成正比的规律并不适用于配合料的熔化：若24min对40mm厚度是正确的，可推算150mm厚需340min。

很难测量正在反应的配合料的热性质，但 Kröger 和 Eligehausen(1959)获得了一些有价值的数据，他们测量了由中心轴加热元件加热、装有配合料的环隙内外壁的温度。热导的标准测量方法在稳态下进行，能量输入确定了热流量，从温度测量结果可计算热导率。对正在反应的配合料进行同样分析时，做出了几个重要的假设，但所得的数据正是与我们过去估算的相同。图1-12表明在配合料转化为玻璃后的加热和冷却期间进行测量所呈现的主要趋势，后者受到辐射传热的影响更大。可见，配合料的表观热导率在反应开始前几乎无变化，但随温度升高，增加较快。

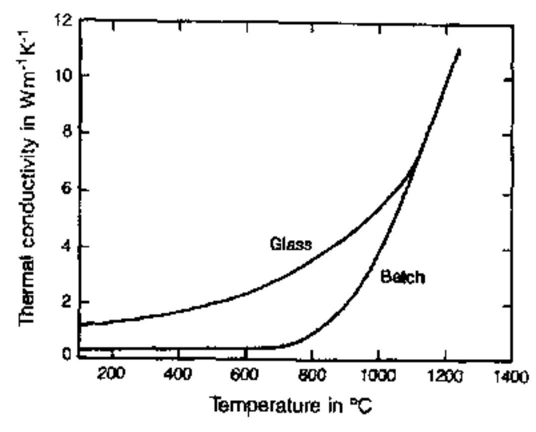



图1-12　配合料加热反应期间和所得玻璃的表观热导率估算[资料来自 Kröger 和 Eligehausen(1957)]

• p. 37 •

虽然在文献中讨论很少，但这个简单讨论应说明怎样加入配合料到大规模生产的窑炉中才能达到最快速的熔化、最小的熔化分凝这个十分复杂的问题。配合料是一种良好的绝缘材料，大大限制了传热，因此热量难以传到配合料底层。用均匀的一层配合料覆盖整个熔化区域可以产生最薄的配合料层，该层本身可以加速熔化，但严重限制了配合料底层的熔化，除非在配合料下面有其它形式的能源对流提供必要的热量输入。按时记录料堆所覆盖的熔体表面积或薄层加料都是很

具体的办法。在 Trier(1984)的书中有关于这个主题的讨论。一些电熔炉如 Gell 型炉完全依靠配合料的绝缘性质来阻止熔体顶部的热量损失(Gell,1956)。

1.3.4.2 初期熔化反应

配合料中各种物质的反应速率取决于温度和时间,当然反应物相互接触是绝不可少的,只有一部分液相形成且能在固态颗粒周围形成渗流时才有良好的接触。若初期反应以固态形式进行,则颗粒大小和混合效率肯定是很重要的,在固体表面发生的反应取决于所具有的表面积,因此取决于颗粒尺寸。对于给定的加热速率,改变颗粒尺寸能影响反应进行的程度。反应速率对温度的依赖性也说明可通过改变加热速率来调整反应行为。我们知道,一层配合料的不同部分不可能以同样速率加热,由此可见配合料加热的复杂性。因此,不能形成能用于每个系统的反应模式,这就是不同作者的结果之间存在一些差别的原因,他们研究的配合料类似但所用的方法或条件不同。由钾碱-红丹-石英砂系统配合料就很容易说明。

图 1-13 表明了在这个系统中所发现的两种稍有不同组成的大致反应路径。结果表明,最早的反应受最后玻璃成分之间差别的影响很大。然而两组结果可通过下列假设方案来很好描述:

1)所有的碳酸钾反应形成硅酸钾;

2)硅酸钾与红丹反应;

3)硅酸钾铅熔解了剩余的二氧化硅,形成最终的玻璃组成。

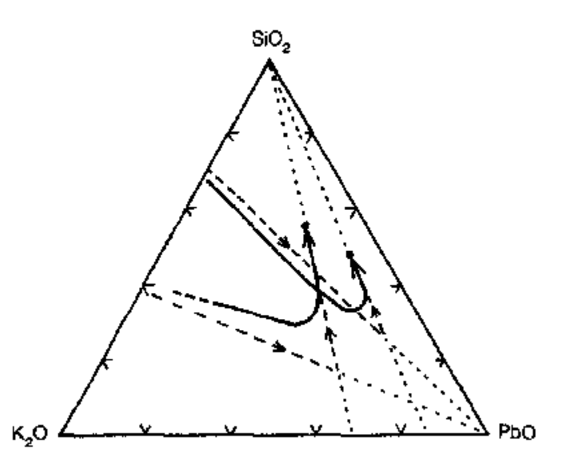



图 1-13 根据 Rosenkrands 和 Simmingskold(1962)及 Bezborodov 和 Appen(1933),铅晶质玻璃熔化期间液相的平均组成。虚线为理想化的反应过程。两种研究采用了不同实验方法[见正文]

• p. 38 •

重要的差别是首先形成的硅酸钾的成分。按照 Rosenkrands 和 Simmingskoeld (1962),它是偏硅酸盐 $K_2SiO_3$,但 Bezborodov 等(1933)发现它是四硅酸盐 $K_2Si_4O_9$。这个差异可用两种情况下所采用的实验规程来解释。Rosenkrands 和 Simmingskold 是从普通的熔炼条件下大坩埚中所取的样品,而 Bezborodo 等的样品是从实验室制得且经过热处理,热处理温度范围从 200 1200℃,每隔 100℃一次,处理时样品保温足够的时间,让反应几乎完全停止。这充分解释了为什么在早期阶段所反应的二氧化硅比 Rosenkrands 和 Simmingskoeld 的结果多得多。两组实验的主要部分是一致的:最易形成产物(硅酸钾)的反应都是首先进行,然后经过下一步反应过程,在最慢的一步结束(熔解剩余的石英)。熔化时不可避免地形成一系列组成,这些组成之间的密度和黏度相差较大,因此容易分凝。使这些组成混合形成均匀的玻璃熔体可能很困难,特别是密度和黏度的不同促发了严重分凝。

除了 Bezbroadov(1968)之外,几乎还没有讨论玻璃熔化反应方面的专门书籍问世。若一种或几种原料、初期液相或最后形成的熔体有因某种组分挥发面损失的强烈倾向,这就加大了均匀熔体生成的难度。碱金属、硫、铅、硼和卤素都是极易挥发的成分。影响挥发动

力学的因素有若干，如熔体中的扩散、气相传输和与气氛反应，见 Cable(1978)。

*实验室研究*

以上对实验室和工业实践的一些有代表性的结果进行了比较。实验室结果容易获得，但正如我们将要看到的那样，并非都能提供有用的数据。然而，工业规模的直接实验难于组织和控制，费用也很高，尤其是当结果并不能直接得到应用时。因此，只有将标准的实验技术和经验性熔化研究结合起来：为获得最大限度的知识，两者都需要尽可能的掌握。最有用的实验技术是热重分析(在恒温下)、示差热重分析(恒速升温)和差热分析或与此类似的示差扫描量热。

• p. 39 •

热重仅记录重量变化，因此可记录碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐等的分解，但不能给出反应掉的二氧化硅百分率。差热分析或示差扫描量热功能则更多，它们能记录放出或吸收的热量及其导致的后果，但不能直接确定反应的过程。

恒温热重仪是用来通过实验解释二组分系统固态反应近似理论模型最简单的实验仪器。有影响的和普遍使用的近似理论模型有三种：即 Jander 模型、Ginstling 和 Brounshtein 模型以及 Valensi Carter 模型。Jander(1927)方程是以两个体积恒定的平板之间反应扩散的定性分析为基础的，由扩散所控制的重要特征使反应产物层的厚度 $y$ 按

$$y^2=kt \tag{1-19}$$

增加。

设想半径为 $a_0$ 的理想化颗粒球壳与平板条具有相同特征，设 $\alpha$ 是反应掉的质量分数，则可变换为

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2=kt/a_0^2 \tag{1-20}$$

定量研究时，方程变为

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2=(4\varphi^2/\pi)Dt/a_0^2 \tag{1-21}$$

其中 $\varphi$ 是有效溶解度，注意它以 $\varphi^2$ 出现。

Ginstling 和 Brounshtein(1950)将球壳看作为对称的，并改进了这个模型，但它们的分析仍忽略了边界移动和系统体积的变化，得到如下关系：

$$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}=2\varphi Dt/a_0^2 \tag{1-22}$$

Valensi-Carter(Valensi,1935,1936,1950,Carter,1961,a,b)模型考虑了体积和球对称或柱面对称的变化，对于圆球颗粒：

$$[1+(z-1)\alpha]^{2/3}+(z-1)(1-\alpha)^{2/3}=z+2(1-z)\varphi Dt/a_0^2 \tag{1-23}$$

其中 $z$ 是圆球中单位体积材料的产物体积。Cable 和 Frade(1991)对所有这些方程式的适用范围进行了研究表明，这些公式对于判断一个反应是不是扩散控制是有用的，但并不适用于扩散系数和其它参数的估算。至今对于多组分系统或存在液相的系统还没有更好的模型，其中液相对流很可能影响反应。

• p. 40 •

还没有任何适用于示差热重法的满意理论存在。这种实验的主要用途是揭示各种反应快速进行的温度范围，可扩充差热分析所得到的结果信息。一般来说，差热分析曲线下面的面积给出了反应所吸收或放出的热量。实际上，使定量分析成为可能、具有足够准确度的基线很难确定，主要是因为在反应期间材料的热性质会改变，同时样品也可能膨胀也

可能收缩。容易理解,当用小样品时,精确度较高,因此现代仪器设计常要求样品不超过50mg。然而当考虑玻璃配合料的颗粒尺寸和混合的复杂性时,显然不容易获得准确、可重复的结果,特别是当研究微量组分的作用时,情况尤其如此。由于配合料是很细的分散粉末,不能用这样的仪器研究颗粒尺寸对反应动力学的影响。事实上,仪器的最新改进还不能帮助研究者从事玻璃或陶瓷系统反应的研究。

关于传统钠-硅系统反应的经典研究之一是 Wilburn 和 Thomasson(1958,1960)的差热分析研究。该研究的第二部分包括小量添加剂对碳酸钠-二氧化硅系统的影响。他们用小样品和很细的分散粉末进行试验,加热速度为每分钟 10℃。这些简单系统的结果表明了颗粒尺寸所引起的差异。主要发现是吸热反应约在 550℃开始,可能受到 573℃时石英转变的影响;约在 700℃时有重要的放热反应,在 780℃时有吸热反应。玻璃是样品加热到 780℃以上的过程中探测到的(由于有退火峰),这与一些低共熔点的形成是一致的。对于较粗的原料(0.156—0.210mm),$CO_2$ 的大量放出是在 850℃左右即碳酸钠的熔点时进行的,表明此时只发生有限的固态反应。

他们的第二篇论文研究了 NaF,$NaNO_3$,$(NH_4)_2SO_4$ 和 $Na_2SiF_6$ 对 $Na_2CO_3$-$SiO_2$ 反应的影响。他们发现,主要影响可归纳为三点:

1)在接近小量添加剂(NaCl,NaF,$Na_2SiF_6$)与碳酸钠的低共熔点时,液相形成;

2)小量组分和主量组分反应产生新的化合物,该化合物或有助或无助于熔化($(NH_4)_2SO_4$,$Na_2SiF_6$);

3)在低温下,小量相熔化形成液相($NaNO_3$)。

Wilburn 等(1965)报道了另外一些研究结果。这些研究无疑很有用,但还不足以揭示有关玻璃形成反应的全部过程。设计能提供有价值信息的实验比做实验本身更具挑战性。

Cable 和 Martlew(1971,1984,1985,1986)研究了各种液体对石英棒的侵蚀,发现添加少量的二氧化硅到熔融的碳酸钠中时放出与产物 $NaSiO_3$ 对应量的二氧化碳。

现有各种结果表明,下列方案可作为一个基本模型,但即使在非常简单的系统中,也不总能准确表达实际的反应过程:

$$Na_2CO_3+zSiO_2 \rightarrow Na_2O \cdot SiO_2+CO_2\uparrow+(z-1)SiO_2 \tag{1-24}$$

$$Na_2O \cdot SiO_2+(z-1)SiO_2 \rightarrow Na_2O \cdot 2SiO_2+(z-2)SiO_2 \tag{1-25}$$

$$Na_2O \cdot 2SiO_2+(z-2)SiO_2 \rightarrow Na_2O \cdot nSiO_2+(z-n)SiO_2, n\approx 2.5 \tag{1-26}$$

· p. 41 ·

$$Na_2O \cdot nSiO_2+(z-n)SiO_2 \rightarrow Na_2O \cdot pSiO_2+(z-p)SiO_2 \tag{1-27}$$

$$Na_2O \cdot pSiO_2+(z-p)SiO_2 \rightarrow Na_2O \cdot zSiO_2 \tag{1-28}$$

上式中 $n$ 值为二元硅酸盐-二氧化硅低共熔点化学组成,$p$ 为相图中液相与二氧化硅平衡的组成。不同液相在密度和黏度方面相差很大,在重力作用下容易分凝,一些未熔解的二氧化硅有浮到熔体表面的趋势。当然,这些反应在时间和空间上是相互重叠的,以致在第二步之后很难区分它们。

Sbeckler 和 Dinger(1990)对关于 3g 钠-钙-硅玻璃配合料熔化反应的近期研究指出,当二氧化硅与很细的碳酸钠和石灰石混合时,一系列复杂的反应对石英颗粒的尺寸非常敏感。但遗憾的是,没有具体说明加热速率是多少,也许为 10℃/min。样品在 775—865℃范围内 7 个温度点各保温 5min,然后冷却后测量。二氧化硅是惟一在整个过程中都存在

的成分，其它大多数化合物都只是短暂出现。例如，总会形成一些二元钠钙碳酸盐，但二硅酸钠仅在790℃出现，而硅灰石在805℃以上形成，但这种情况仅当反应物都是最细的石英粉末（<53μm）时才发生。另一方面，在接近 $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$ 形成的上限温度时，三种级别的石英砂都可使用。过渡碳酸盐 $5CaO \cdot SiO_2 \cdot CO_3$ 在使用两个级别（除了最细的）的石英时形成。作者正确地指出，还没有现成的熔化模型能正确预测即使是非常简单的三组分系统中所发生的现象。这些现象取决于加热速率及颗粒尺寸（加热速率在整个配合料内不可能是均一的）。

大多数配合料中最难熔成分石英的含量比其它成分高得多，这种难熔成分一定是由一个或多个液体相溶解。在初期的强烈反应期间，并不参与熔解反应的石英决定了熔化时间。残余石英的溶解受平衡条件下石英-熔体之间界面扩散所控制（Kreider 和 Cooper，1967，Hlavac 和 Nademlynska，1969）。因此即使剩余的液相是均匀的，也会在石英颗粒的周围以富硅晕圈的形式形成非均匀相，见 Jebsen Marwedel（1956）和 Cable 和 Bower（1965）的有关此方面的图片说明。图1-14表明在简单的二元钠-硅系统中所发生的现象。

假定我们选择碳酸钠含量为34%的玻璃在1400℃熔化，相图表明，与石英颗粒接触的液相中 $Na_2O$ 含量为12.7%，而驱动溶解的 $Na_2O$ 浓度差 $\Delta c=21.3\%$。当所有石英颗粒都熔解消失时，熔体中 $Na_2O$ 含量从13%升高到35%。解决石英颗粒溶解问题的一个有效方法是使用像长石或霞石正长石的硅酸盐矿物质以降低必须由石英所引入的二氧化硅的含量。这也具有降低引入价格昂贵的碳酸钠用量的优点。将氧化物作原料引入仅是为了节省配合料进行的繁琐换算，这是错误的做法，因为这些稳定化合物（如 $MgO$，$Al_2O_3$）反应性差。加热时一起分解的材料更为适用。

• p. 42 •

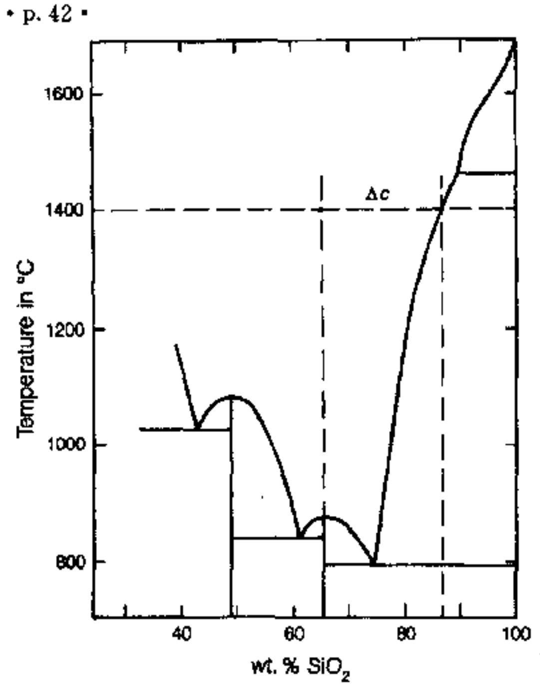



图1-14　当温度为1400℃时，在 $Na_2O$ 含量为34%的二元玻璃熔体中残余石英颗粒熔解的驱动力。假设石英-熔体界面处于平衡状态

以上的例子表明，在生料熔尽之后进一步混合和扩散对玻璃熔体的均化是必不可少的。遗憾的是，扩散率很低，仅仅通过扩散来混合，即使许多小时后，有效范围也只有几分之一毫米。流动可以使不同层之间拉伸和相互混合从而大大加速混合过程，这将在下面的均匀化一节中讨论。

这个简短的讨论确实忽略了许多其它实验者的工作。他们对玻璃熔化的各个方面都进行了研究，但因熔化过程非常复杂，且用于解释熔化过程的理论框架并不那么有效，以致这里对他们所做的工作没有进行总结。上面未提到的最引人注目的研究者之一是 Kroger，他与同事一起在1933至1957年期间对钠-钙-硅配合料的反应作了细致的热重分析研究。

可以通过对 Kroger 工作的简短评论来说明在这些工作中所遇到的困难。实验表明，

碳酸盐分解很快，但关于二氧化硅或其它难熔氧化物的反应还不太清楚。现有惟一能解释这些结果的理论模型是二元系统固态反应的近似方程，这些方程的适用范围是反应物质量分数在 0—50%之间，超过这个范围就不适用了(Frade 和 Cable，1991a)，这些与三组分混合物有液相参与的反应的实验数据并不符合，但发现同下列方程可得到直线关系：

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2=k'\log t \quad (1\text{-}29)$$

他认为该式与

$$\mathrm{d}y/\mathrm{d}t=k'/(yt) \quad (1\text{-}30)$$

等价。但没有进一步修正这个模型。然而，很多数据出现了拐点，这会导致错误的假设：拐点说明了反应的变化。这个经验性分析有助于解释反应速率对温度的依赖关系和低共熔点熔体一旦形成、反应速率会立即增加这种现象。

• p. 43 •

难以估计有多少二氧化硅参与了反应。一些研究者通过测量石英转变的差热分析峰值的大小来估算二氧化硅反应的分数，但不易进行定量研究。Azm 和 Moore(1953)用 X 射线衍射法监测几种钠-钙-硅配合料在 900℃到 1400℃时所发生的反应，见图 1-15。他们指出，初始反应即使在 900℃时也是很快的，但在一半左右的二氧化硅参与了反应之后，反应变得十分缓慢。升高温度可使初始的反应加快，更重要的是提高了参与快速反应的二氧化硅含量。有趣的是，这种玻璃的液相线温度约为 1040℃，其主晶相是失透石，但它与 β-硅灰石边界相邻；当大量的石英溶解时，可形成 $Na_2O\cdot 2CaO\cdot 3SiO_2$。这并不意味着在 1040℃以下的温度，所有的二氧化硅都反应熔解是不可能的，但如此反应将会出现一个或更多个晶相，且反应只能缓慢进行。毫无疑问，这解释了为什么在 48 小时后反应程度在 900℃时仅为 57%而在 1000℃时为 78%，但在 1100℃时则很快上升到 98%。我们都知道，反应历程并不仅仅涉及一个简单的步骤，因此，Azm 和 Moore 没有找到一个简单模型来描述整个反应动力学，这一点并不奇怪。Botvinkin(1936)比其它作者发表了更多的观点，他认为，通过修改边界层模型可以描述反应进程：

$$\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t=DA_t(C_{EQ}-C_t)/\delta \quad (1\text{-}31)$$

其中 $D$ 是扩散系数，$A_t$ 是时间 $t$ 时石英颗粒的表面积，$C_{EQ}$为在一定温度下石英平衡浓度，$C_t$ 为时间 $t$ 时液相中石英的实际浓度。然而，这仍留下一些有关复杂组分的 $C_{EQ}$，$A_t$ 的测定和 $C_t$ 估算以及边界层厚度 $\delta$ 预计方面的问题。在今天，这仍是一个困难的领域，要使理论在解释诸如 Cable 和 Martlew (1971，1984，a，b，1986)的简单模型实验方面取得较大进展都是十分困难的。

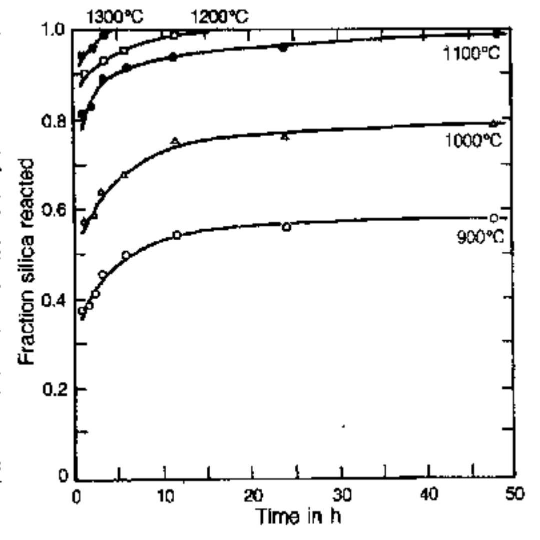



图 1-15　不同温度条件下，$Na_2CO_3$-$CaCO_3$-$SiO_2$ (11.2%$Na_2O$，10.0%CaO)小量玻璃熔体中所反应掉的石英分数随时间的变化[资料来自 Azm 和 Moore (1953)]

*经验性熔化研究*

由于以上所指出的困难存在，有必要对玻璃熔化进行直接观察。无论观察的现象是多么复杂，注意所发生的(或偶然发生的)现

象都能促进我们认识和思考。仅仅依靠有局限性的仪器和过早下结论都可能导致错误。因此，涉及配和料熔化的定性和定量的简单实验都会发挥有益的作用。对任何实验所须回答的而又是最重要的问题是从所得的结果预测大规模生产中将会发生什么现象，这不可能从标准的热分析得到。可行的方法是研究熔体或配合料投料多少方面的问题。

• p. 44 •

在某种程度上，所有的玻璃制作者都认为生料熔尽时间的实验是有价值的。这是配合料所有成分完全熔解所需的时间，其中石英通常熔解最慢。由于配合料的传热性差，除去其它原因，熔尽时间一般取决于配合料的总量大小。由配合料总量大小决定的另一个因素是反应期间所放出的气体对熔化气氛的影响。在较大规模的实验中，熔化气氛几乎完全由反应所放出的气体所决定。然而，对于小规模的实验，放出的气体与液面上气氛很快混合，以致缓冲了气体对熔体的影响。在气氛的影响不重要时，质量小到只有 1g 的样品也可提供有用的信息，但若气氛和熔体的氧化还原态控制不相匹配时，质量不足 50g 的样品就不可能提供有价值的信息。生料熔尽时间的测量所遇到的最为明显的问题是熔体具有分凝的趋势，另一个问题是石英颗粒粘附到液面上的坩埚壁上或浮在液面弯月面附近的表面上。在这两种情况下石英颗粒的熔解比熔体中石英颗粒熔解所用的时间长得多，因此在计算生料熔尽时间时应打折扣。Pott 等(1944)用一个稍倾斜的炉子，使熔体能旋转并将弯月面附近的石英颗粒冲下，通过搅拌进入熔体中，以此减小生料熔尽时间测量数据的离散。

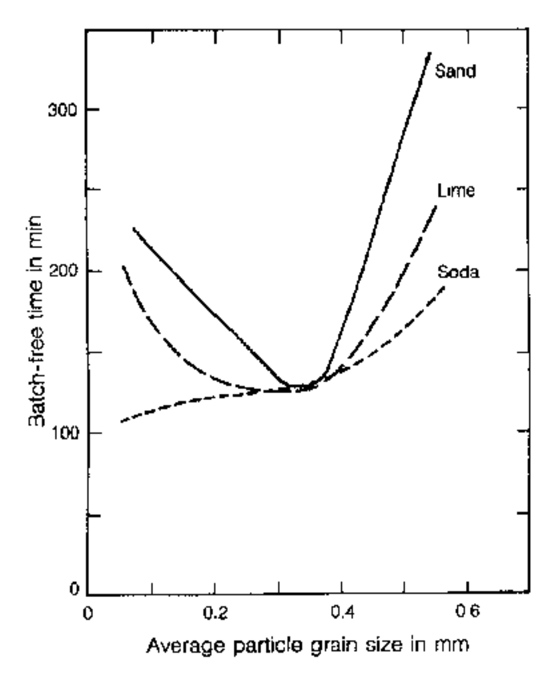
在一个早期的传统研究中，Preston 和 Turner(1940)提出了石英砂颗粒尺寸和生料熔尽时间成简单的线性关系，可用下面简单的但不是很准确的方法来解释。设想生料熔尽时间的倒数绘出了平均反应速率，这就像具有一定质量、形状相似的颗粒总表面积与粒度的倒数成正比的关系一样，观测到的直线关系其截距接近于加热到反应温度所需要时间，因此可以认为，反应速率与石英砂的表面积成正比。这似乎是合于情理的结论，但 Owens Illinois 的 Potts(1939,1941)和其同事们(Postts 等，1944)所进行的实验表明这种解释并不总是有效。他们发现，随粒度的变化，生料熔尽时间具有极小值，该极小值发生在所有颗粒尺寸都相互匹配时，见图 1-16。

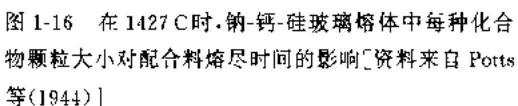
Preston 和 Turner 在实验中并没有观察到在这里所看到的很细石英颗粒熔尽时间的延长，因为他们用的原料是很细分散的碳酸钠和碳酸钙，而石英颗粒尺寸比这些原料粗。

• p. 45 •

很细的石英熔尽时间的延长主要是由分凝和不同粒度的颗粒之间没有良好的接触，这个结论可由 Manring 和 Bauer(1964)的结果得到证实，他们用干燥的配合料进行的实验也发现了具有这样的极小值。但加入水时，富钠熔液包裹在石英颗粒表面，极小值消失，最细石英的熔尽时间最短，如图 1-17 所示。Boffe 和 Letocart(1962)用分级石英砂所进行的实验表明，熔化的实际过程很复杂。初始反应平均速率肯定与石英颗粒的表面积近似成正比，但熔解的最后阶段，即使只有几粒石英，其熔尽时间一定取决于最大石英的粒度。因此，生料熔尽时间并不总是石英颗粒的表面积或颗粒平均尺寸的简单函数关系，如图1-18所示。

高温显微镜可能是很有说服力的仪器。借此仪器，Manring 等(1964)发现，熔融碳酸钠与湿碎玻璃接触比与石英砂颗粒接触更易，于是提出了一些添加碎玻璃到窑中的建议。在玻璃熔化研究中，常感到更困难的是设计有价值的实验而不是通过一种虽很正规但不





图 1-16 在 1427℃时，钠-钙-硅玻璃熔体中每种化合物颗粒大小对配合料熔尽时间的影响[资料来自 Potts 等(1944)]

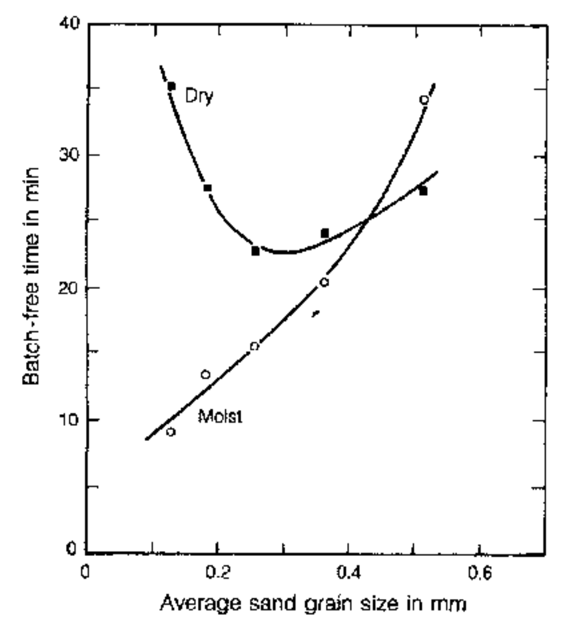



图 1-17 纯碱含量相同(颗粒尺寸约 0.256mm)，而石英颗粒大小不同的钠-硅玻璃(25.6% $Na_2O$)在 1482℃时干、湿配合料熔尽时间的比较

是很合适的方法来进行实验。

1.3.4.3 澄清

· p. 46 ·

形成 100kg 玻璃约需配合料 120kg，在熔化期间放出约 20kg 混合气体。这些气体大部分是来自碳酸盐的 $CO_2$。在 1400℃和 1 大气压条件下碳酸盐熔化所放出的二氧化碳是熔体体积的 1500 倍，熔化的初期阶段所放出的气体有时造成熔体溢出坩埚外，这一点并不奇怪。大部分气体是在较低温度时配合料反应过程中放出的，它构成了玻璃熔化气氛的主要部分。在含有氧化剂或还原剂的配合料中，熔化气氛对熔体的氧化还原状态有很大影响，大部分气体形成大气泡而容易逸出，大气泡相互合并并且快速上升到液面而破裂。然而，当剧烈的反应停止时，熔体中还含有残余的溶解气体，气体还未饱和，也有许多小气泡不能浮到熔体表面。澄清就是消除这些气泡，这是配合料熔尽之后惟一容易研究的。

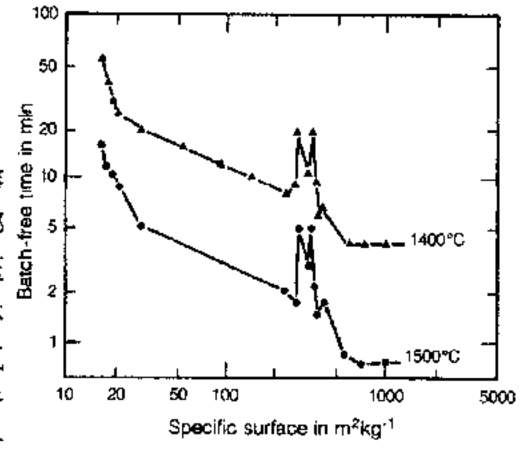



图 1-18 用分级石英砂制备的玻璃熔体中二氧化硅比表面与配合料熔尽时间之间的关系。图中部的反常点为熔体中含有少量大颗粒的石英砂时的结果[资料来自 Boffe 和 Letocart(1962)]

在配合料熔尽时大多数熔体含有体积不到 1% 的气泡，气泡的平均尺寸可能小于 1mm，但数目之多可使整个玻璃不透明。有几个因素影响气泡数量及尺寸分布，在配合料

熔尽时，气泡数目一般为 500 个/mL，直径在 25μm 和 1mm 之间。这些称为小气泡(seed)，通常只占熔化期间所放出所有气体的极小部分。直径大于 2mm 的称为大气泡(blister)。数目和尺寸分布取决于玻璃类型、原料选择、澄清剂、石英砂颗粒的粒度、熔化温度和熔体规模。

在高温熔体中不易观察到气泡，所以关于澄清的大部分内容是以玻璃冷却到室温时对样品进行测量为基础的。若想从测量中得到可靠的数据，必须仔细制备样品，其中一个问题是玻璃在冷却期间的弛豫。在熔化温度附近，熔体黏度足够低以致当温度变化时气泡可收缩或膨胀以维持内压平衡。若为理想气体，则：

$$p_1V_1/T_1=p_2V_2/T_2 \tag{1-32}$$

或若 $x$ 是气泡直径，则有：

$$p_1x_1^3/T_1=p_2x_2^3/T_2 \tag{1-33}$$

因静压较小，气泡周围熔体的压力只比熔体上方气氛压力 $p_0$ 稍大，则式(1-33)可写为

$$p_0(1+2\sigma/p_0x_1)x_1^3/T_1=p_0(1+2\sigma/p_0x_2)x_2^3/T_2 \tag{1-34}$$

只有当气泡直径小于 50μm 时，表面张力 $\sigma$ 对气泡才有可测的影响。因此许多气泡遵循：

$$x_2/x_1=(T_2/T_1)^{1/3} \tag{1-35}$$

它们维持平衡压力并按式(1-35)收缩。熔体冷却时变得过于粘滞、阻碍流动，气泡被冻结在实际上已固化的玻璃中。进一步冷却时，气泡大小几乎不变，但内压将按：

$$p_0(1+2\sigma/p_0x)/T_1=p_0(1+\sigma/p_0x)/T_2 \tag{1-36}$$

变化。

玻璃有效固化的黏度在退火范围的上限左右，在室温时含有非凝聚性气体的气泡，内压接近 0.30atm。图 1-19 表明了气泡与周围的玻璃不再发生反应时气泡在冷却期间的性质。Cable 和 Frade(1991)最近对这个问题进行了详细研究。

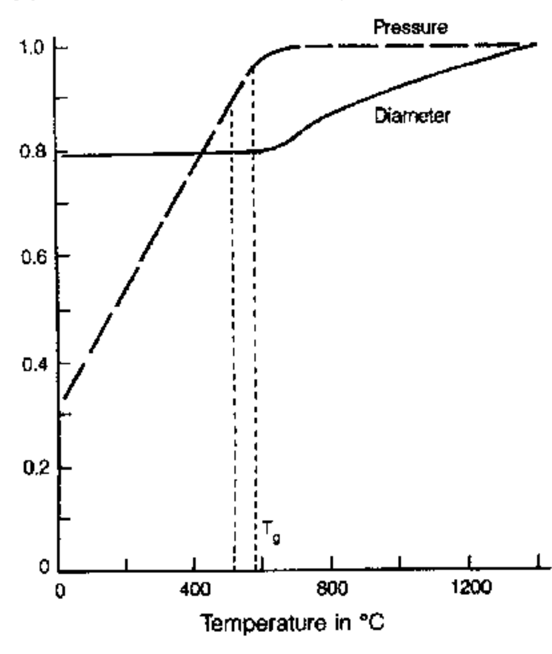



图 1-19　在比较缓慢冷却的玻璃体中气泡尺寸和内压的大致变化

· p. 47 ·

若玻璃浇注后急冷到退火温度之下，某些气泡的行为则会与上述大不相同。假设有一颗快速冷却到室温、直径为 100mm 的玻璃球，在冷却之前，靠近其中心部有一个微小气泡。球的表层在 500℃时可能变成固体而球内的平均温度仍有 750℃。当球壳表层进一步冷却时，球内部各点仍能在应力作用下流动，温度降到 500℃左右时，玻璃球会收缩 4.6mL(取体膨胀系数为 $3.5\times10^{-5}$)。玻璃在接近不能压缩时，如不对其退火，球所受的应力很大，中心受张力，外部受压力。然而，由于靠近中心部有一个气泡，气泡膨胀需要的功大大低于所储存的应变能，所以当玻璃弛豫和大部分应力消失时，气泡膨胀，内部压力降低，这就是为什么 Rupert 玻璃料滴有时含有大量气泡的原因。只有在玻璃冷

却最慢部位的气泡才能这样膨胀。当然，实际情况更加复杂，气泡体积也许不超过所估计的 1/3。

*浮力在澄清中的作用*

一旦强烈的熔化反应停止后，上升法是去除小气泡最直接的方法。Jebsen-Marwedel (1936)用模型对具有一定分布范围的气泡、温度和黏度的计算表明，这是不是去除气泡惟一的方法还值得怀疑。

Stokes 定律是水力学试验经典实践的一种定律。该定律表明，在大体积的液体中，直径为 $x$ 的孤立固体球的最终速度 $V_S$ 由下式确定：

$$V_S=(1/18)(\rho_1-\rho_2)x^2g/\eta \tag{1-37}$$

其中 $\rho_1$ 和 $\rho_2$ 是固体和液体的密度，$g$ 是重力加速度。Jebsen-Marwedel 绘了一张非常清晰易懂的图表示这个速度如何随温度和气泡直径变化，并将它用于典型的黏度-温度关系。

• p. 48 •

Bastick(1956)对此作了进一步讨论。他认为测量气泡总数随时间的变化得到的温度依赖关系，比按照理想气体定律考虑熔体黏度和气泡尺寸的变化关系所预料的要陡，如图 1-20 所示。

请注意：Bastick 将他的数据外推至时间为 0 时的截距，这个结果虽有趣，但毕竟在很短的时间内发生的现象(配合料加热，气体放出反应)与熔化后期显然不同，因此不可靠。

图 1-20 澄清速率随温度的变化(Bastick 1956)。速率随温度的变化比从已知的黏度依赖关系预测的变化要陡

Bastick 用图中直线斜率来说明，式(1-35)和式(1-37)结合可得气泡上升到液面消失的速率为

$$dN/dt=(1/18)(\rho_1-\rho_2)x^2g/\eta=kx(T)^2/\eta(T) \tag{1-38}$$

代入玻璃熔体的黏度 $\eta$，$x(T)$表明 $k$ 不是常数而是随温度上升而增加，一个可能的解释是澄清剂使气泡比预计要膨胀得更大，增加了对于上升作用的怀疑。事实上，Rybczynski-Hadamard 的流动球分析表明，在高黏度液体中低黏度的流体球的最终速度可由下式给出：

$$V_B=(3/2)V_S=(1/12)(\rho_1-\rho_2)x^2g/\eta \tag{1-39}$$

Hornyak 和 Weinberg(1984)确认玻璃熔体中的气泡遵循式(1-39)。

知道 Bastick 描述了这些实验和根据实验进行的推导后，Cable(1958)做了类似的实验，实验包括测量所有样品中小气泡的尺寸分布和总数。他解释如下：在剧烈反应结束和配合料熔尽之前的时间内直径的空间分布近于均一，直到熔体不含生料时气泡形成才可能停止。若熔体是静态的，所有气泡都会按式(1-39)确定的速率上升到表面。在任何时刻，所消失的气泡分数和上升距离与熔体深度之比成正比，假设开始时单位体积内具有一定尺寸的气泡数为 $n_0$，则较长时间后气泡数下降到：

$$n=n_0(1-k'x^2t/h) \tag{1-40}$$

$k'$ 可以从气泡随机空间分布存在的时间测量出的 $t$ 代入式(1-39)计算而得。当气泡直径有

一个分布范围时，气泡总数可从对式(1-40)所有直径的气泡求和而得：

$$N=\sum_{0}^{x'}n_0-(k'/h)t\sum_{0}^{x'}x^2 \tag{1-41}$$

· p. 49 ·

如上所述，加和仅对于没有消失的那一部分气泡，上限在

$$x'=(h/(kt))^{1/2} \tag{1-42}$$

遵循这个定律的气泡数目随时间按指数减少，因为气泡的平均尺寸和消失速率都随时间而减少。

然而，记录数据的分析表明，$n$ 和 $t$ 之间的关系并不按线性关系变化而与

$$\log n=\log n_0-bt \tag{1-43}$$

很接近。由于 $d(\log n)/dt=(1/n)(dn/dt)$，作图所得的斜率应该是

$$b=x^2/[h/k-x^2t] \tag{1-44}$$

图 1-21 表明了在一定时间内用这个公式所预测的两组数据。从图中可见，气泡足够大时可上升到液面破裂而消失，而小气泡的消失比预测的要快一些，气泡尺寸越小时，两者之间差距越大。没有迹象表明当 $x=0$ 时消失速率接近 0。所幸的是，消失速率对气泡尺寸的依赖性没有这个理论所预计的那么敏感。也注意到，有无澄清剂的熔体具有类似的行为特征。

这个模型忽略了熔体的对流。水平对流影响气泡的移动路径但不影响上升到液面所需的时间，而垂直对流影响气泡上升到液面所需的时间。由池窑或坩埚内热对流所引起的热循环对此有一定影响。然而，坩埚内任何流动系统都具有同量的向上流动和向下流动，很难直接看到热对流怎样加速大多数气泡的消除。另一种可能的机理是气泡合并，初始反应发生时合并机理是很重要的，但当小气泡直径相差很大时，在粘滞的熔体中不可能发生合并。

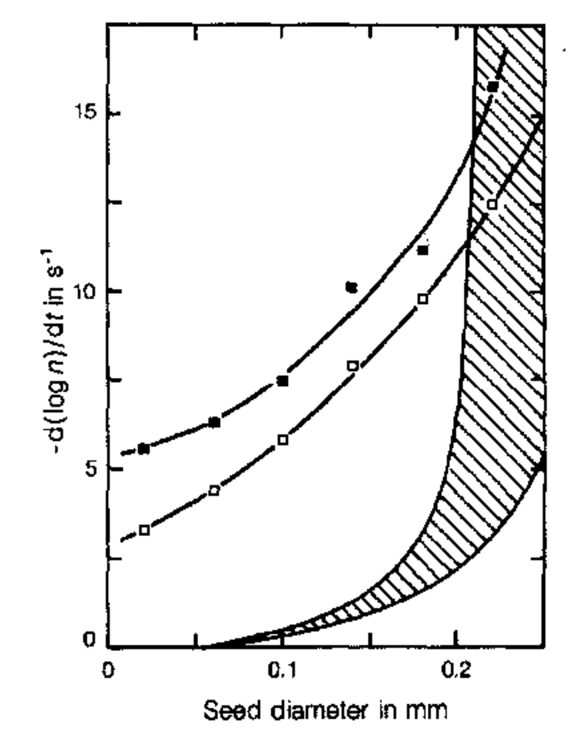



图 1-21　在钠-钙-硅玻璃熔体中，1400℃时小气泡上升到熔体表面消失的速率计算值(斜线部分)与实际观测值的比较，□和■分别表示不含和含有澄清剂(0.50% $As_2O_3$)[资料来自 Cable(1960)]

长期以来已知道在配合料中加入小量澄清剂能加速澄清。最重要的澄清剂是硫酸盐、氧化砷、氧化锑和卤化物特别是氟化物，目前最常用的是硫酸盐。若澄清是受上升来控制的，它们仅仅通过影响熔体的密度和黏度或使气泡变大来发挥作用。

· p. 50 ·

澄清剂量<1%时，对熔体性质的影响太小，不能作上述解释。上述分析考虑了气泡尺寸的作用，澄清剂影响具有相同尺寸气泡的消除速率。还必须找到其它一些解释。

*传质作用*

由于在熔化反应期间所放出的大部分气体是在达到熔化反应的最高温度之前放出的，熔体中的气体可能饱和可能没有饱和，熔体内气泡和溶解气体之间的相互作用可使气泡或长大或溶解。前者加速了气泡上升，有助于大气泡增多，而后者则使气泡不能上升。气泡和熔体之间具有质量传输的第一个可靠证据由 Appen 和 Polyakova(1938)所报道。他们发现，在澄清过程中，在不同时间间隔内从熔体内取出的样品中气泡内气体的成分是不同的。正如在配合料中所预计的，不含澄清剂的熔体，其气泡主要是二氧化碳，但加入澄清剂后情况就不同了，开始时气泡仍富有二氧化碳，不久就富氧，然后富氮。Appen 和 Polyakova 不得不利用原始的气体分析方法，他们的结果显示了相当多的实验成果。Slavyanskii(1957)报道了用与俄罗斯研究者同一方法得到的大量类似的数据。

自从约 1960 年以来，已能用几种技术分析毫微升和微微升量的气体，许多研究者对从熔体中取样后在室温下进行分析测量的早期数据进行了验证和补充，例如 Cable 和 Naqri(1975)，Cable 等(1969)和 Mulfinger(1974，1976)。气体组成的变化速率、澄清剂含量和澄清行为之间的关系很有说服力的定性表明(见 Cable 和 Naqri，1975)，澄清剂确实通过质量传输起了作用。然而，这些数据并没有说明，气泡长大或溶解是不是关键过程或两者都有。气泡形成和澄清的条件并不是平衡的，以气泡周围的条件是平衡的为前提所建立的简单模型可能会导致错误的结论。

在澄清期间对气泡直接观察是测定澄清行为的最好方法，但在一般条件下，难以进行准确的观察，虽然一些作者已在模拟实验中测量过气泡的行为。Greene 和 Gaffiney(1959)，Greene 和 Kitano(1959)，Greene 和 Lee(1965)，Greene 和 Platts(1969)，Greene 和 Davis(1974)所进行的实验是说明气泡长大或溶解的第一个值得注意的实验。这些实验肯定，在澄清很好的玻璃重新加热时会出现氧气泡，该气泡在一定条件下能收缩。同量体积克分子浓度的 $O_2$ 与 $SO_2$ 也易于溶解。这些实验也表明，气泡的完全溶解大大受溶解在熔体中的气体或初始气体中低含量杂质的影响，其中一些杂质在初期阶段扩散到气泡中。Solinov 和 Pankova(1965)报道了气泡长大的一些数据，数据表明，加入砷等抑制了气泡生长，但这些并不是典型的澄清气泡。Nemec(1974，1977a，b，1980)也发表了许多有关气泡生长的数据。

• p. 51 •

Calbe 和 Haroon(1970)在刚化开的熔体中进行了不同实验，一个含澄清剂，另一个不含。他们在 1200℃时通入大量的二氧化碳气体到熔体中，熔体保温几分钟后冷却退火，然后回收这些气体并分析测量它们的含量。发现在含有澄清剂的熔体的气泡中更富含氧，且气泡较小。表明澄清剂使 $CO_2$ 转入熔体中的速度快于熔体中 $O_2$ 进入气泡的速度。

在不同的条件下，熔体中气泡的长大和溶解都能进行，一个明显的因素是熔体中气体熔解度对温度的依赖性。随温度下降大多数气体溶解度增大。然而，在澄清的短时间内熔体并不处于平衡，即使在恒温下熔体陈化后也会影响到这种行为。广泛接受的说法是气泡在最高熔化温度时长大但在熔化阶段结束附近冷却时气泡则趋向于溶解，这通常是符合实际的，但不适用于绝热的实验熔体。

*传质的理论模型*

可能有两个理论模型，都有一定的适用范围。即使系统保持球对称性，圆球尺寸受扩

散控制的变化是难以解决的问题。因此，处理在熔体中设想为稳态的气泡面临着严峻的挑战，这是模型之一。另一个模型是自由上升气泡的标准边界层近似。后者适用于流动性大的熔体和大气泡，但不能用于正在溶解的气泡，尽管在反应的初期阶段是有效的。

稳态气泡经典模型利用了 Garslaw 和 Jaeger(1958)有关气泡隔离区域的传热的实验结果，气泡的表面温度恒定。这导出了：

$$da/dt = D[(C_\infty - C_a)/C_s][1/a + 1/(\pi D t)^{1/2}] \tag{1-45}$$

其中 $C_\infty$ 为气体在熔体中的均一浓度的理论值，$C_a$ 为气泡表面的气体浓度，$C_s$ 为气泡内气体的浓度。这个方程仅适用于低溶解度，且气泡大小变化较慢。还假设了气泡只含一种气体，但这并不符合实际情况。尽管这个方程难于积分，且两个近似都不是非常满意，假设 $1/a \gg 1/(\pi D t)^{1/2}$，则

$$a^2 = a_0^2 + 2D[(C_\infty - C_a)/C_s]t \tag{1-46}$$

或 $1/(\pi D t)^{1/2} \gg 1/a$，

则
$$a = a_0 + (2/\pi^{1/2}) D^{1/2} [(C_\infty - C_a)/C_s] t^{1/2} \tag{1-47}$$

这两个假设还是常被使用，后者能变换成与式(1-21)同样的形式。

• p. 52 •

边界层的移动改变了质量转输所进行的区域，也改变了气泡周围液体的浓度分布。气泡组成的变化意味着气泡表面上各种气体的浓度也随时间而改变，这使得该过程的现实模型解更加复杂化。考虑小气泡的表面张力和用 Sieverts 定律而不用 Henry 定律描述水气界面条件使这个问题变得更加复杂。

这些复杂性意味着必须用数值方法得到有效结果，有关扩散控制的气泡长大和溶解的一系列问题已由 Cable 和 Frade(1987a，b，c，a，1988)对单组分和多组分气泡进行了详细的研究。

Scriren(1959)表明，单组分气泡从初始尺寸长大必须满足：

$$R = 2\beta(Dt)^{1/2} \tag{1-48}$$

其中 $R$ 为无量纲半径，生长速率常数 $\beta$ 是$(C_\infty - C_a)/C_s$ 的函数，但不等于$(C_\infty - C_a)/C_s$。这也说明了从一定初始尺寸长大的气泡的渐近行为，且大多数气泡在 $R>5$ 时都遵从这个方程。另一方面，气泡熔解总是处于过渡阶段，对于单组分溶解气泡的惟一有效的简单近似仅适用于很低溶解度，且：

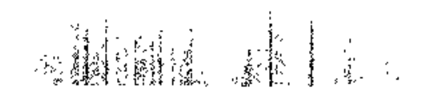
$$R^2 = 1 - D[(C_\infty - C_a)/C_s]t \tag{1-49}$$

在大多数溶解度范围内，$R(t)$的形式对参数值是敏感的。

多组分气泡具有若干有趣的特征，连续生长的气泡最终总是达到恒定的组成，这个组成能根据一定条件下的性质进行估算。如果气泡初始时具有这个组成，它就会像单组分气泡一样。但含有任何别的初始成分的气泡可能表现为更复杂的过渡行为。根据与平衡气泡组成的差异，开始可能表现为收缩溶解或加速生长。对于给定的气泡，$dR/dt$ 的符号的变化似乎是惟一的，但这难于生动地演示。最终溶解的多组分气泡，在初始时 $dR/dt$ 可能为正值或负值，正在长大的气泡与此相同，但一般不倾向于形成渐近的恒定组成，因为它们不能达到准稳态。尽管难于预测气泡的具体行为，但还是有简单规则可决定 $dR/dt$ 的初始值是正还是负和判断气泡最后是生长还是溶解(Cable 和 Frade，1987d)。

若每种气体 $i$ 的溶解度定义为 $F_i = (C - C(\infty))_i / C_s$，设 $g_i(0)$是初始气泡中每种气体





的摩尔分数。$\alpha_t$ 是气体的 Ostwald 溶解度系数，$dR/dt$ 的初始符号将与

$$I = \sum (F_{0,t} - \alpha_t g_t(0)) \quad (1\text{-}50)$$

符号相同。

而 $dR/dt$ 的最终行为由

$$S = \sum F_{0,t}/\alpha_t \quad (1\text{-}51)$$

决定。若 $S$ 为正，则气泡长大，$S$ 为负，气泡则溶解。气泡生长时的渐近组成常常由实验条件决定，但对溶解度、扩散系数和气体的饱和度等因素的准确了解不多，难以作出理论预测。然而，气泡一定含有移动性最强、能扩散到气泡中作为气泡主要成分的气体。在澄清结束时观察到小气泡富氮，不能归因于气泡生长，因为氮气与惰性气体一样具有低溶解度和低扩散系数。在后期，富氮气泡一定在溶解，容易从气泡中扩散的气体也富氮。这并不排除其它气泡生长的可能性，因为在澄清阶段，气泡上升到液面而破裂。有趣的是，Cable 和 Frade(1987d)并不能将所观察到的 $CO_2 \rightarrow O_2 \rightarrow N_2$ 成分变化或任何确定的溶解度、扩散系数和溶解浓度进行统一起来解释。

· p. 53 ·

该理论认为，Greene 和他的学生的发现，即在初始气泡中微量杂质或者说溶解在熔体中的含量很小的其它气体可大大抑制气泡的完全溶解，并指出，不容易找出这些因素中哪一个因素适用于任何给定的气泡。

自由上升气泡的标准边界层模型是由 Onorato 等(1981)应用到玻璃气泡中的，该模型使用气体性质的可信标准值，但至今还缺乏运用这个模型所需参数的准确值。

现在还难说我们对澄清的玻璃熔体已有清晰的定性认识，唯有得到溶解度和扩散系数的数据后才能解决所有这些问题。例如，为什么澄清剂含量太低时澄清效果很差，而太多时也使澄清效果下降？这似乎与二氧化碳和氧气间的转变速率有关；澄清剂含量太少，观察不到这种转变的现象，但如太多，又抑制了这种转变。由 Otto-Scnott 建议采用的模型假设如下过程：

$$As^{3+} + 1/2O_2 \rightleftharpoons As^{5+} + O^{2-} \quad (1\text{-}52)$$

通常当温度下降时，反应进一步向右移动，因此熔体在最高熔化温度时往往过饱和，而冷却到工作温度附近时又欠饱和。然而，这并没有解释澄清剂在绝热熔体中的作用。也没有解释为什么 Cable 和 Haroe(1970)所观察到的二氧化碳从气泡中放出的速度要快于熔体中氧气进入气泡的速度。澄清要求气泡附近的熔体能快速吸收或放出微量气体，不一定有必要升高平衡溶解度，一种瞬态动力学作用就足够了。

#### 1.3.4.4 玻璃熔体的均匀化

熔化反应的讨论已使我们对熔化过程的各个阶段具有清楚的认识。熔化过程中各种熔体在密度、黏度、反应活性、挥发性和其它性质方面差异很大，必须对其混合才能得到大多数玻璃所要求的均匀度。折射率不同会导致光学畸变，因此，光学玻璃比其它大批量生产玻璃的均匀性要求更高。热膨胀不同，可能会使玻璃从转变区域冷却时形成巨大的内应力，应力使不均匀的玻璃冷却到室温时变得很脆。这意味着，许多对光学性质并不要求很高的玻璃，均匀度也有很高要求。同样，并不是所有性质都是成分的简单加和函数，因此准

确和再现性好地测量许多性质都需要均匀度好的样品。

• p. 54 •

*扩散混合*

原子量级的质量传输最终需使玻璃成分达到尽可能的均匀。虽然黏度-扩散系数间的传统 Stokes-Einstein 系统：

$$D=k_BT/(6\pi\eta R) \tag{1-53}$$

仅适用于由半径为 $R$ 的大圆球分子组成的液体，但不适用于普通的玻璃熔体。可以充分表明，即使处于熔化温度玻璃熔体中质量传输扩散系数也是很低的。有效质量传输扩散系数主要取决于玻璃组成和温度，其值不会超过 $10^{-10}m^2 \cdot s^{-1}$。无助的扩散将会花很长时间使粘滞的液体均匀化。

若将非均匀体看作溶质浓度为 $C_0$、厚度为 $2l$ 的板条，浸入浓度均一($C_\infty$)的块体材料中，其中心浓度按照下式随时间衰减：

$$\hat{C}(0)=(C-C_\infty)/(C_0-C_\infty)=\mathrm{erf}[l/2(Dt)^{1/2}] \tag{1-54}$$

如其为圆柱，则径向扩散会更快进行，遵循：

$$\hat{C}(0)=1-\exp(-l^2/(4Dt)) \tag{1-55}$$

如为圆球，结果将是

$$\hat{C}(0)=\mathrm{erf}[1/2(Dt)^{1/2}]-(2/\sqrt{\pi})(1/2\sqrt{Dt})\exp(-l^2/(4Dt)) \tag{1-56}$$

所有这些都涉及到无量纲时间 $Dt/l^2$，表示真实时间与扩散系数成反比，与尺寸的平方成正比。表 1-6 给出最大浓度减少到 1/10 和 1/100 时所预测的时间。可见几何因素有重要作用。想像一下板条被拉伸和折叠很多次，形成一个带有这两部分组成的相互交错的层叠结构。若这些层片厚度相同，无量纲浓度为

$$\hat{C}(x)=4/\pi\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{2n+1}\exp\left(-(2n+1)^2\pi^2\frac{Dt}{4l^2}\right)\cos\frac{(2n+1)\pi x}{2l} \tag{1-57}$$

层片的中心线上的浓度为

$$\hat{C}(0)=4/\pi\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{2n+1}\exp(2n+1)^2\pi^2\frac{Dt}{4l} \tag{1-58}$$

**表 1-6　厚度或直径为 $2l$ 的非均匀体的中心部位的浓度衰减的无量纲时间**

| 非均匀体类型 | $Dt/l^2$ 衰减至 | | |
|---|---|---|---|
| | $0.1\Delta C_0$ | $0.05\Delta C_0$ | $0.01\Delta C_0$ |
| 孤立的： | | | |
| 条状 | 31.67 | 126.8 | 31.85 |
| 圆柱 | 2.37 | 4.87 | 24.87 |
| 圆球 | 0.854 | 1.42 | 4.34 |
| 规则阵列： | | | |
| 交错叠层 | 1.031 | 1.31 | 1.97 |

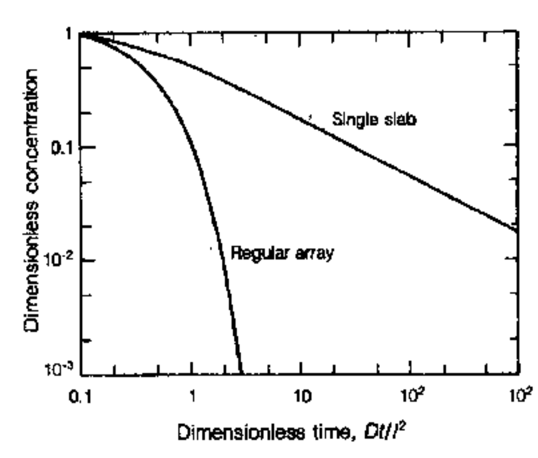



图 1-22　对于熔体中厚度为 $2l$ 的单个不均匀条片和每层具有同样厚度且有规则排列的交错叠层中一层中心浓度扩散所预测的衰减

对于 $Dt/l^2>0.2$，这个级数收敛很快，时间短时，用下式更为方便：

$$\hat{C}(0)=1-2\sum_{n=0}^{\infty}\left[(-1)^n-\operatorname{exfc}\left(\frac{(2n+1)l}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] \tag{1-59}$$

· p. 55 ·

图 1-22 比较了孤立层和交错叠层结构中一层的中心浓度衰减速率，后者的优点很清楚。其下降更快的两个原因是：(1)扩散所经过的最大距离大大减小；(2)伸长和折叠层片 $p$ 次，从一层厚度为 $2l$ 变成层片厚度为 $2l/p$ 的层组。

这些关系表明，仅有三种方法可通过扩散加速均匀化：(1)提高扩散系数；(2)缩短扩散距离；(3)减少初始浓度差。第一条只能通过升高温度达到，而升高温度在特定范围内才可能；第二条是最令人注意的，可通过搅拌达到，第三条很重要，但在一般性的讨论中常常被忽略，配合料的选择和熔化规程对此可能有很大影响。阻止不均匀性的形成比形成以后再消除更可取。

*对流混合*

玻璃熔体足够粘滞以致流动几乎由粘滞阻力所控制，层状流体中也如此。当希望描述和计算流动模型时这是十分方便的，但流动模式的可预测性意味着良好混合所要求的无规则度难以达到。然而，正如下面所表明的，简单的剪切作用促进粘滞流体的均匀化，可通过对流使大规模不均匀性重新分布，减少了扩散距离，在这个过程中，个别不均匀性可被分散、拉伸和变薄。需要考察下面三部分情况。

*均匀夹杂物的变形*

均匀夹杂物是一种假设为与其周围有相同的黏度、而其它性质不同的杂质，它的变形是一种简单流动模式分析类型。所考虑的最有用模型是沿着直线流动方向速度恒定，但在与流动方向垂直方向上存在速度梯度的稳态层流，例如沿矩形开口渠道流动的流体。我们所关心的非均匀体一般比整个流体薄得多，因此有理由假定局部速度分布由线性关系表示，尽管在大多数情况下，这只是抛物线分布的一部分。考虑长度为 $l$、与流动方向成 $\alpha_0$ 角的矩形单元，它的两个端点以不同的速度移动，以致它被拉伸和旋转，见图 1-23。

· p. 56 ·

若干作者(Mohr(1960)，Mckelvey(1962)和 Cooper(1966))对这个模型进行了评价。最重要的事实是，该层发生转动，致使其与流动方向几乎平行，但这时拉伸速率又接近于零。对于二维情况，速度矢量 $U$ 沿 $x$ 轴，$\mathrm{d}U/\mathrm{d}x=0$，但 $\mathrm{d}U/\mathrm{d}y=G$，假设液体为不可压缩，则可得：

$$b/b_0=1/(1+Gt\sin 2\alpha_0+G^2t^2\sin^2\alpha_0)^{1/2} \tag{1-60}$$

注意到只有乘积 $Gt$，即总剪切作用出现这一点很重要。根据这个公式的一些预测结果如图 1-24 所示。

厚度随剪切量的减少大致是优先取向层 $Gt$ 的二次指数关系，厚度减少十分之一是容易达到的，但百分之一不太可能。若要衰减高于约 20 倍，有必要改变流动模式和流层与速度矢量的相对取向。特别应注意的是在随机取向的无规则排列中一些不均匀层将受到压缩，而不是变薄，仅仅是使这些层与开始时具有同样的厚度，可能需要大量剪切作用。但是，应用很大的剪切度往往只是在很窄的角度范围内，这将使情况变糟。但足够的剪切作用不致于使这种情况经常发生。

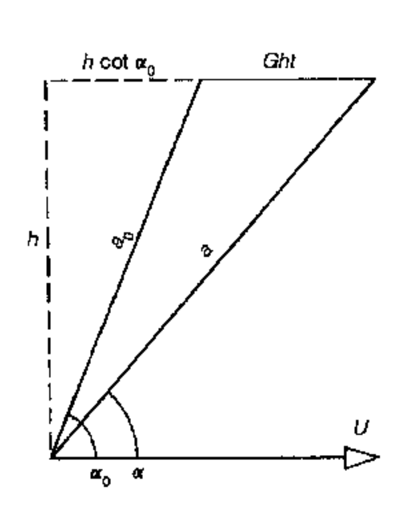



图 1-23　初始时与速度矢量 $U$ 成 $\alpha_0$ 角度的夹杂物承受简单剪切作用后的形变几何示意图

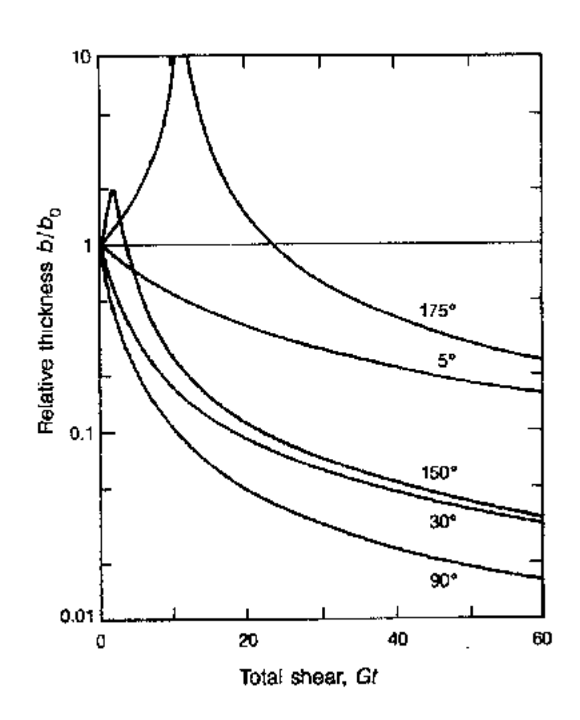



图 1-24　按照式(1-60)，在忽略黏度差时，对于初始取向在一定范围内、且厚度为 $b_0$ 的夹杂物在承受简单剪切作用后形状变化的预测

当然，借助于几乎完善的层状流动，容易预计流动加速将会减少不均匀性。为了达到这个目的，最简单的方法是使流体通过一个缩小的截面流动，如窑炉的卡脖或供料道的漏孔，这时所有流动的构成部分都按整个流体的截面同样比例减小。然而，若流体又扩大，例如在卡脖的出口处，作用就会很小。遗憾的是，这不能达到很好的扩散混合，因为在系统的狭窄部分停留时间短。有关缩小截面和剪切作用的结合效应曾由 Rhiel(1976)讨论。

· p. 57 ·

*不均匀夹杂物的变形*

这里指黏度与周围介质不同的夹杂物。玻璃中大多数夹杂物都属于这一类。一个刚性的夹杂物尽管处于转动状态，也完全不变形，所以本能地想到一个更粘性的夹杂物比承受同样应力而黏度低的夹杂物变形较小。这个问题可由 Eshelby(1957，1959)所设计的用来处理弹性夹杂物的方法很好解决。通过这个方法，能推导一个简单的关系式来描述均匀二维夹杂物和不均匀二维夹杂物承受同量剪切力时的形变差别。由于形变可能较大，定义自然应变 $s$：

$$s = \int_{a_0}^{a} \frac{\mathrm{d}a}{a} = \ln \frac{a}{a_0} \tag{1-61}$$

所引入的其它参数是由

$$\lambda = (\eta_i - \eta_M)/\eta_M \tag{1-62}$$

所定义的两个黏度间的关系，其中下标指夹杂物(i)和基质(M)，这两种情况下夹杂物变形之间的关系由

$$s_a+(\lambda/2)\tanh s_a=s_{aH} \tag{1-63}$$

确定。其中 $s_a$ 是长轴的伸长，例如与主轴垂直方向上变形的长圆柱体的截面，$s_{aH}$是均匀夹杂物的变形($\lambda=0$)。对两维情形和不可压缩液体，夹杂物的次轴按主轴增大的倍数面减小。

图 1-25 表明，按这个模型黏度如何影响形变。从中可看出低黏度夹杂物形变大大高于均匀的夹杂物，但黏度增大又使形变大大减小。这个方法最好分两步使用：使用前一节的模型可获得均匀夹杂物剪切和形变之间的明确关系，再应用式(1-63)决定均匀和不均匀形变之间的差别。一个重要推理是，任何窑炉都不能处理黏度比通常情况大得多的夹杂物，窑炉操作条件的改变可能不会有什么作用，只有去除粘滞夹杂物来源才可解决这个问题。

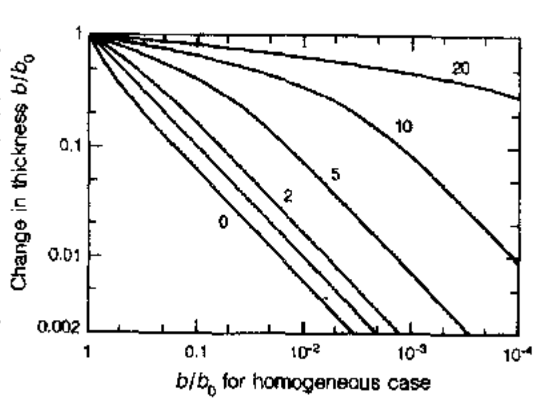
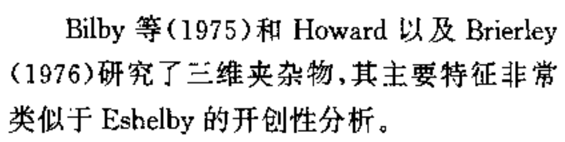



图 1-25 Eshelby 对于承受简单剪切作用的均匀和非均匀的(以黏度表征)椭圆形夹杂物形变的分析结果。图中数字是黏度比值[见正文]



Bilby 等(1975)和 Howard 以及 Brierley (1976)研究了三维夹杂物，其主要特征非常类似于 Eshelby 的开创性分析。

• p. 58 •

*受表面张力控制的变形*

以上两个模型都假设夹杂物原则上是可无限变形的，且仅受总剪切作用 $Gt$ 的影响。当界面张力存在时，这是不符合实际的，就像处理气泡的情况一样。这里有界面上压力和正常应力的不连续性，因为附加压力由

$$\Delta p=\sigma(1/a+1/b) \tag{1-64}$$

确定，其中 $\sigma$ 是表面张力或界面张力，$a$ 和 $b$ 是弯曲表面的主半径，当这项不太小时，由于 $\sigma$ 较大或半径小，圆球达到平衡形状取决于剪切速率，这个平衡形状比所接近平衡的速率更加重要。局限于小变形的经典分析是由 Taylor(1934)进行的，得到：

$$\frac{a-b}{a+b}=E_1=\frac{G\eta_M a_0}{r}\,\frac{19\eta_i+16\eta_M}{16\eta_i+16\eta_M} \tag{1-65}$$

由于第二项在 1 和 1.1875 之间取值，Taylor 考虑如下近似：

$$E=G\eta_M a_0/\sigma \tag{1-66}$$

这样处理与实际符合较好。

许多其它作者在过去 20 年来重新研究了这些问题，所发表的结果有些是不正确的。对形变速率及平衡形状的分析由 Cox(1969)发表。虽然局限于小形变的分析，涉及球形谐变，但对黏度比的任何值都是有效的。

如果相对于剪切矢量的平衡角定义为 $\varphi_a=\pi/4+\theta$，$\theta$ 的值由下式给出：

$$\tan 2\theta=19G\eta_i a_0/(20\sigma) \tag{1-67}$$

这表明平衡旋转既随剪切速率又随夹杂物黏度而增加，形状根据与圆球状的偏离程度定义为

$$a/a_0=1+\varepsilon_a \text{ 和 } b/a_0=1-\varepsilon_b \tag{1-68}$$

与平衡值联系起来，有

$$E_2=(\varepsilon_a-\varepsilon_b)/(2+\varepsilon_a+\varepsilon_b)\approx(\varepsilon_a-\varepsilon_b)/2 \tag{1-69}$$

长轴的平衡伸长为

$$E_2=E_1\cos 2\theta \tag{1-70}$$

· p. 59 ·

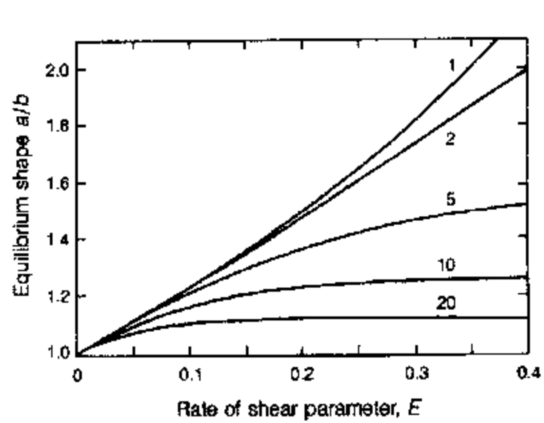



图 1-26　根据 Cox 的模型，受限于界面能的形变的平衡状态对剪切速率的依赖性。图中坐标轴的比例是按照式(1-65)中 $E_1$ 表示的剪切速率来作出的。曲线上方之值是黏度比(夹杂物/玻璃基质)

图 1-26 表明了基于 Cox 理论的一些预测。Cox 理论认为，随剪切速率增加，高黏度比率使平衡角不久就接近 90°，与非常有限的形变度相关。因此，随玻璃熔体固化，气泡是其周围应力最敏感的指示器。Cox 理论表明，形状与时间的关系近似于叠加在指数关系上的正弦波。

玻璃中气泡的取向和形状的研究能提供关于玻璃在退火温度以上成为固体时存在应力场的信息。这样的气泡中最明显的一种是在拉制平板玻璃或棒管玻璃时所发现的长而细的气泡，气泡的取向实际上与主应力矢量平行，但它们的形状不是椭圆，其两端很尖。然而，这不是最大剪切平面，对这种情况的准确分析有待于进行。

#### 1.3.4.5　现代窑炉

玻璃制作已经历了很长的历史时期，最重大的发展是在上个世纪。大多数玻璃都是从外形看起来像个大长方体的池窑里熔制的。其实，它们必须是精心建造的设备，以满足熔化、澄清和均匀化的需要。对熔化速度、澄清和均匀化的要求随产品不同而差异很大，导致了许多窑炉在设计建造方面的差别，这种差别对性能有重要影响。窑炉的具体设计常常要考虑到两个独立的部分，即充满熔体的熔化池和燃烧室，还有位于两者之间的热交换器。池窑熔化部的整个尺寸取决于需熔玻璃量、玻璃性质和产量。由于能量可透过熔体的自由表面，通常按每单位表面积日产量来估算熔化池的表面积，从而也可算出燃烧室单位面积的能量输入，常见值在 1.3—2.2$\text{tm}^{-2}\text{d}^{-1}$之间。

长宽比($L/B$)由几个因素决定，最重要的两个因素是：(1)长度应足够长以便能建立所要求的纵向温度分布曲线以及所要求的熔体的内循环；(2)宽度应足够宽以便让燃料能有效燃烧(交叉火焰池窑)，但又不可太宽，以免拱形顶的稳定性受到影响。因此，小型窑炉(约 20$\text{m}^2$)的 $L/B$ 通常在 1.2 左右，但大型窑炉的 $L/B$ 较大，如 90$\text{m}^2$ 的窑炉，$L/B$ 为 2.3。熔体的深度应适当，以避免熔化池底部的玻璃熔体变冷，变得过于粘滞，不易流动而不能按要求进行内部循环，但也要避免底部耐火材料过热而受到侵蚀。因此，池窑熔化池深度设计必须考虑到对红外辐射的透明度。普遍采用的深度在 0.75m 到 1.3m 之间，但对强红外吸收玻璃来说，很少超过 1.0m。大多数池窑有流液洞，位于熔化部和工作部之间的池窑底部中央部位。这有助于阻止未熔生料或仅部分熔化的玻璃熔体进入工作部，并让玻

璃液进入成形机之前进行冷却。当熔体通过流液洞时，由于熔体冷却，玻璃熔体具有从工作部流回到熔化部的趋势。常用的沉陷式流液洞设计可以控制这种回流。池窑也常会有导流坝或鼓泡器或附加电极以控制熔体的流动。在使用附加电极时，也可增加能量输入和熔化速率。

• p. 60 •

燃烧室必须与熔化部的长度和宽度匹配，但它的尺寸必须考虑到燃料口的嵌入（若用气体燃料）和空气喷火口的尺寸和数目以便提供必要的能量和建立所需的温度分布。由于任何类型的燃料和燃烧系统都有最小的有效火焰长度，小池窑常常有马蹄型或U型火焰。对普通加料，其进出火口通常都位于窑炉端墙上。这种窑炉必须设有投料口屏蔽罩。这些因素为 Trier(1984)所讨论。

图 1-27 表示现代器皿玻璃池窑的示意图，图 1-28 为平板玻璃窑炉的示意图。主要差别在尺寸上，另外，平板玻璃窑炉内没有桥墙和流液洞，以便让熔体形成良好的内循环。

必须对池窑内的能量分布和温度分布细心控制以抑制投料口附近的部分熔化生料注入工作带和控制复杂的熔体内循环。对于在侧墙上分布有几对喷火口的交叉火焰池窑来说，能量分布是最容易控制的。内循环对玻璃熔体混合和均匀化起着十分重要的作用。由于理想的均匀化难以达到，大部分努力都集中在将不均匀部分拉伸使其与流动方向平行。器皿玻璃和平板玻璃窑炉之间的重要区别是后者的均匀度要求标准较高，为的是缩小平板玻璃的光学畸变。

• p. 61 •

玻璃的电阻率在高温时足够低，可以导电，并通过焦耳效应对玻璃加热。用电加热避免了不得不处理大量燃烧气体和控制窑炉排放物的问题，它不需要蓄热室或换热器，尽管仍有气体从配合料加热反应中放出。它能更有效地使用窑炉内的能量输入，但这不一定能使电熔窑更便宜。许多电熔窑在外观上与燃烧窑是大体相似的，因为对熔化、澄清和均化的要求都是相同的。浸入玻璃中的电极是钼金属，但一些先驱者如 Barel(1958)曾用石墨作电极。电熔窑由 Stanek(1977)和 Trier(1984)已作详细讨论。电熔窑对小批量熔化和含有挥发性成分如氟化物玻璃熔化特别适合。Gell(1956)发明的电熔窑是比较完善的，他用热导很差的配合料作覆盖层，在正常操作条件下不需要窑顶，如图 1-29 所示。这也便于回收反应进行时产生的可凝聚挥发性产物。

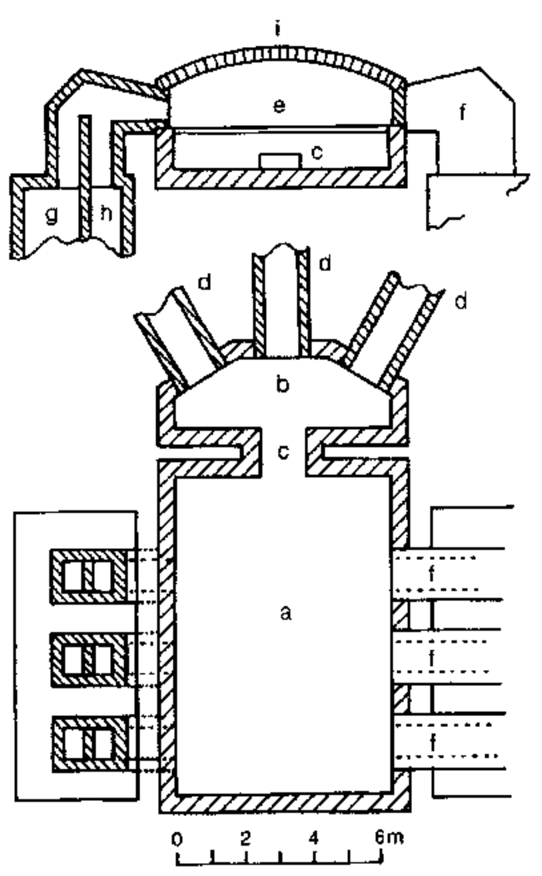



图 1-27　典型现代器皿玻璃燃气池窑的平面布置图；熔化室的顶视图和剖面图。a. 熔化部；b. 工作部；c. 卡脖；d. 供料道；e. 燃烧室；f. 小炉脖；g. 空气蓄热室；h. 燃气蓄热室；i. 窑顶

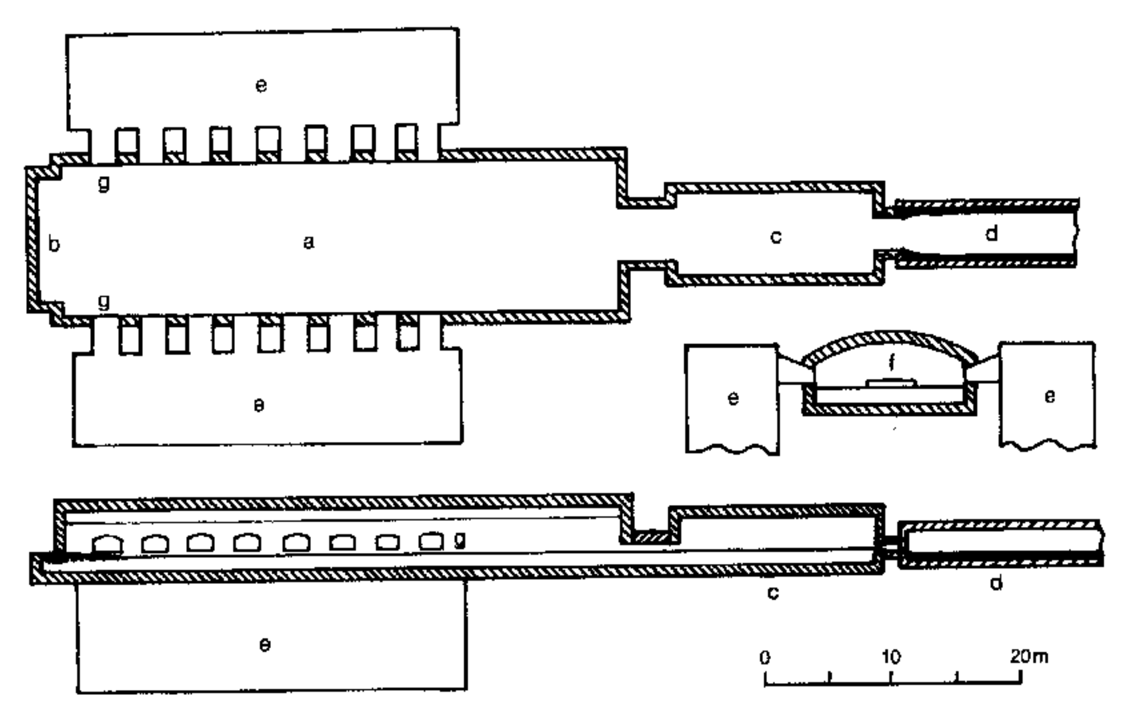



图 1-28　现代浮法玻璃燃气窑炉平面布置图。图中给出了熔体表面以上部分，熔化部的顶视图和横向剖面图

· p. 62 ·

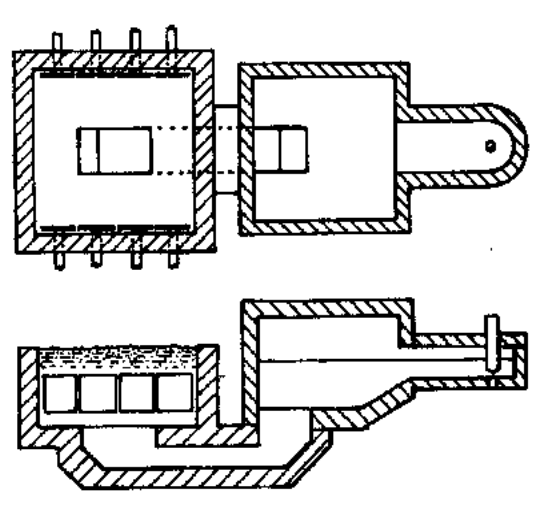


图 1-29　沿侧墙用钼板电极加热的小"冷却头"电熔玻璃窑的平面布置图。由配合料覆盖层提供的绝缘特性，使得正常操作时不需要盖窑顶

熔体复杂的内部流动意味着在窑炉内玻璃的驻留时间分布相当宽。当从一种玻璃成分变化到另一种玻璃成分或引入一种新组分到配合料中作示踪物以及监控输出处浓度变化时，可以从实验上进行研究。这样的研究表明，一些新玻璃通常在配合料加入 6—8 小时后出现，最大浓度常常出现在 20—30 小时以后，但在 150—200 小时后，还有百分之几的玻璃仍在窑炉内。了解这种现象对于改变玻璃颜色或成分时常需要调整的窑炉操作是很重要的。窑炉设计和操作可能更多的是依靠经验积累，但一些公司现在确实对模型，特别是熔体流动模型作了大量研究。

约 40 年来，要求最高均匀性的光学玻璃在小型特制池窑内熔制。池窑有一部分内衬铂，使用机械搅拌使非均匀性减少到符合质量标准。这种条件下，光学玻璃生产不需要长的熔炼时间，玻璃熔体平均驻留时间不超过 10 个小时。

由于熔体流动的差异，坩埚内的玻璃要达到池窑的均匀度则困难得多。若要达到高标准，必须使用机械搅拌。作者及其学生已研究了测量均匀度的方法(Cable 和 Bower，1965；Cable 和 Walter，1980；Afghan 和 Cahle，1983；Aylward 等，1986)，通过详细的研究，还设

计了简单的适用于实验室熔化的搅拌器，见Cable和Hakim(1973)。Sadeghi(1980)进行了非常具体的模型研究，制成了有效的简单搅拌器，其在玻璃熔体中的性能，最近由Joanni(1989)等进行了研究。用这些搅拌器能小批量制作多组成的光学玻璃，这之前认为是不可能的。搅拌器有时也应用到满容量窑炉中，但是有各种不同的困难，因为涉及到不同的几何尺寸、产出流量和很高的制作成本及安装费用。在供料道内常安装简易搅拌器，在这里它们的热均匀化作用比化学均匀化作用更大。

## 1.4 玻璃成形

### 1.4.1 引言

玻璃成形同时涉及到流体流动和传热。流动通常取决于玻璃熔体的牛顿行为，即可假设流动速度与所受应力严格成正比。然而，在成形期间，随着玻璃熔体的冷却，熔体温度和黏度的急剧变化及复杂的几何尺寸使得大多数玻璃成形操作的数学分析成为一项艰巨的任务。流动和传热的处理需要借助于对解决其它大多数问题也不可缺少的数值方法。需要求解的方程通常容易建立，但问题往往在于确定现实的边界条件，尤其是传热的边界条件以及有效热导的测定。

• p. 63 •

一般来说，玻璃熔体流动时所受的应力很低，玻璃加工机器很少需要大规模的建筑。大多数情况下玻璃散热较慢，它控制着整个流程。玻璃的初始黏度应足够高以阻止在重力作用下的过度流动，但又不能太高以致在玻璃熔体冷却时需要很大的压力才能成形。考虑到效率问题，玻璃一成形就应冷却成固体。表1-7列出了一些玻璃成形操作有代表性的黏度值，但其中一些是粗略的估计，因为许多操作并不是在绝热条件下进行的。

**表1-7 玻璃成形操作的黏度近似值**

| 操作 | log[η/(dPa·s)] |
|---|---|
| 熔化 | 1.5—2.5 |
| 玻璃与玻璃封接 | 3.5 |
| 玻璃与金属封接 | 3.8 |
| 器皿玻璃料滴形成 | 3.6—4.2 |
| Fourcault法拉制薄板玻璃 | 4.0—4.4 |
| 玻璃压延 | 4.0—6.3 |
| 玻璃瓶成形时型坯表面 | 4.0 8.0 |
| Danner法拉管 | 5.5 |
| 吹制期间玻璃瓶表面 | 5.7—10.0 |
| 玻璃粉烧结成致密体 | 6.0 |
| 利氏软化点 | 8.0 -8.8 |
| 玻璃粉烧结成多孔体 | 7.65 |
| 真空中厚管破裂 | 11.0 |
| 重力下变形 | 11.3 |
| 膨胀软化点Mg | 11.3- 11.7 |
| 器皿玻璃进退火窑输送带 | 11.7 |
| 退火 | 12.0—14.0 |
| 几秒钟内应力消除 | 12.8 |
| 玻璃与金属封接后膨胀曲线匹配的温度 | 14.0 14.5 |
| 应力释放太慢以致于无用 | 14.6 |

工业玻璃成形操作的两个重要特征是1)从原材料到成品的整个过程通常是连续的周期操作；2)机械化的玻璃成形操作仅适用于大批量生产。第一个特征部分地是由于玻璃的脆性，大片玻璃耐热冲击性能差以及其它性质，部分地是因为玻璃冷却后再加热使能量得不到有效利用。根本没有大批量生产厂家会买玻璃对其重新

熔化，然而，在生产期间重新熔化废品玻璃是常见的，许多批量生产者也买碎玻璃加入到配合料中。第二个特征是由于脆弱的非平衡条件，在此条件下模子必须具有有效加工的功能。在装入机器之前，模子会预先加热，但还没有具备处于有效操作的非绝热条件。

成形过程可按几种方法分类。其中较重要的两种方法是：1）是连续流动的玻璃熔体（平板玻璃，玻璃管，玻璃纤维）还是分立的料滴（器皿玻璃，电视显示屏）；2）玻璃是否用模子成形。有些方法，像器皿玻璃生产，要求某个位置如模子上的特定点，保持重复的时间-温度循环，与此相反，拉管或平板玻璃成形要求特定点的温度尽可能保持不变而温度随不同位置快速变化。在这两种情况下，玻璃在成形期间还能流动，其本身温度变化较快，只能在操作过程中确定最佳条件。对不同类型的成形方法要选择不同的黏度-温度关系。即使今天有精确控制设备，也要在作适当改变如装入一套新模子后花几小时才能优化条件。因此，操作条件的频繁变化是很不可取的。玻璃生产者通常希望在每次操作条件调整后能生产大批量的产品。由于在停产期间产量损失，而在达到最佳条件之前，产品不合格，如果改变条件后只能生产几个小时的产量（例如生产 50000 多个瓶子），则效率降低，费用也大。

· p. 64 ·

### 1.4.2 玻璃器皿

将压缩空气吹入组合模的成形方法可制作外形复杂的玻璃，这种方法长期以来一直用于大多数器皿玻璃的制作。由熟练的工人手工操作吹制管上的料滴来生产器皿玻璃已有近两千年的实践了。通过滚压和重力拉伸或压缩长度和小量间断吹气等一系列复杂操作形成型坯；然后将型坯转入吹制模里，吹制定形。用嘴吹时压力很低，黏度太高，使玻璃流动很慢，很可能不能成形，自动机械所用的有效压力约为两个大气压，器皿玻璃型坯脱离吹管后接着就是器皿口部形成和重新加热颈部，口部就“完成”(Finish)了。

器皿玻璃生产的先导者的早期成功之一就是演示了包括两个步骤的方法，用两个体模，一个是型坯模，一个是定型吹制模。当然首先应该形成瓶口，并支撑在颈环里，同时进行其余操作，但瓶口形成仍称为完成。尽管在整个过程中，还有许多必不可少的单独步骤，但重要的有七个：1)形成料滴并送入型坯模；2)形成瓶口或完成；3)形成型坯；4)型坯送入吹制模；5)吹制定型；6)在吹制模中冷却直到成品具有足够的刚度能保持其形状；7)打开吹制模，取出成品，然后必须进行退火。

料滴应尽可能在绝热状态下送入型坯模，其黏度应足够大以防止因重力作用流动过快，但在模子中吹制时又能流动。料滴形成的黏度取决于具体的成形过程和所要形成的产品，但通常条件下 $\log\eta = 3.7—4.2(dPa \cdot s)$。成形操作的后面几个阶段不便用黏度来表征，因为玻璃正在快速冷却，其内部有很大的温度梯度和黏度梯度，然而，表面层的黏度是最重要的。

正如在关于玻璃发展历史的综述中所提到的，现在几乎所有器皿玻璃都是在行列式制瓶机(IS)上制得的。行列式制瓶机是由一排相同的制瓶机所构成，除了料滴的依次送入必须明确协调以外，这些制瓶机操作是相互独立的。行列式制瓶机可以只有 4 个或 5 个制瓶机，但已有高达 16 个的。所有型坯模都分布在行列式制瓶机的一边，而所有的吹制模都排列在另一边。这些模都按要求开合，否则为静止状态。颈环垂直摆动 180°将型坯送到吹

制模。图 1-30 表示行列式制瓶机生产瓶子的步骤。Giegerich 和 Trier(1964)详细讨论了 IS 和后来广泛使用的其它机器的结构。Boellert 等(1987)近来综述了 IS 机及其一些近期改进制品的发展。

• p. 65 •

大部分器皿玻璃都有颈部,与瓶体相比,颈部相对细小,所以通常是将料滴滴入倒转的型坯模里,然后可用两种不同方法形成型坯,直吹法和压吹法。当首次研制成功时,压吹法限于制作像果酱罐这样的广口瓶,但现在用于许多窄颈容器的生产。若型坯是由直吹法形成,模子立即用吹头和压缩空气盖住以确保瓶口正常形成,任何封住表面的畸变都会使产品报废。瓶口一形成,开口就要用隔板盖上,向型坯模内吹气使其充满模子。若不立即吹气,即使是一个小气泡,就有可能使瓶口内表成形塞的周围的玻璃变得过于粘滞以致完全不能吹制。在压吹法过程中,用中心金属塞形成型坯的中心腔以保证颈环充满。这个方法有几个优点,包括能使中心腔形状准确,型坯形成步骤简化。若型坯玻璃达不到所要求的壁厚包括外形轮廓,成品就不能得到所要求的壁厚分布。

图 1-30 行列式制瓶机的吹制法示意图。顶排表示型坯成形的阶段,底排表示吹制模中吹制过程。中排表示在型坯形成过程中所有的颈环通过曲臂旋转 180℃(虚线表示)可将型坯转到吹制模。1)料滴入模;2)压吹保持合适瓶颈形状;3)型坯吹制;4)用吹制模将型坯封入;5)吹制开始;6)打开模子,将瓶取出

虽然在许多年前,广泛用于器皿玻璃生产的机械就已投入设计和生产,但只是在近年这种机械和所生产的玻璃才有重要的改进。减轻一定类型器皿玻璃的重量有几个明显的优点,这样的发展正不断稳步前进。如图 1-31 所示,近年来标准英式的一品托(568ml)奶瓶的重量是如何变化的。

• p. 66 •

型坯一形成就转入吹制模里,上述两种工艺中用同样方法吹制。在 IS 机上,颈环臂垂直摆头 180°,将型坯送入立即靠近的吹制模里。瓶罐形成的很重要的阶段是一旦型坯吹制完成,玻璃表面要再加热。再加热发生在型坯表面不再与金属模接触且热还来不及快速散失时,内部较大的温度梯度保证了热量继续流向表面;由于不再以先前的速度散失,表面层下热量的积累使得主要通过与模子接触冷却的薄表层的温度又升高而不致变得粘滞。为了有助于再加热,可使型坯模开口一部分以保证在玻璃与模子之间留下空气小间隙或型坯在开始吹制之前可在吹制模子内封闭一段时间。模子表面很热,可引入空气间隙,大大减少向模子的传热。在再加热的同时,型坯在引力作用下拉伸,但不应让其拉伸过长。

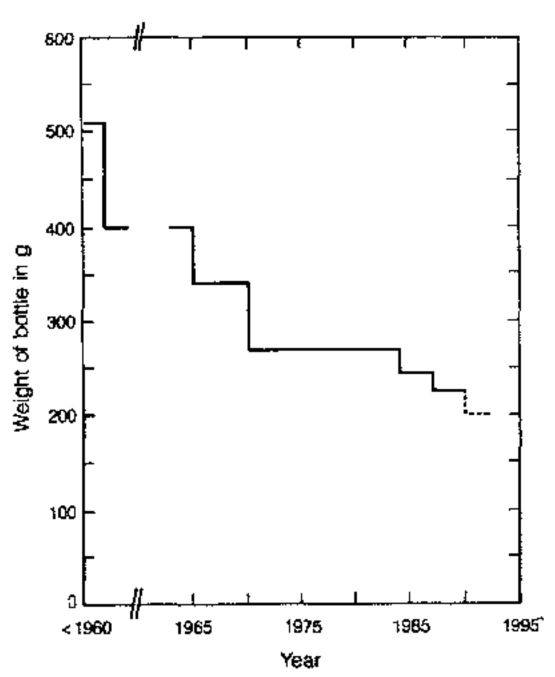



图 1-31 标准英式 568ml 牛奶瓶重量随年份的变化，窄口瓶压吹工艺发展是一个重要因素

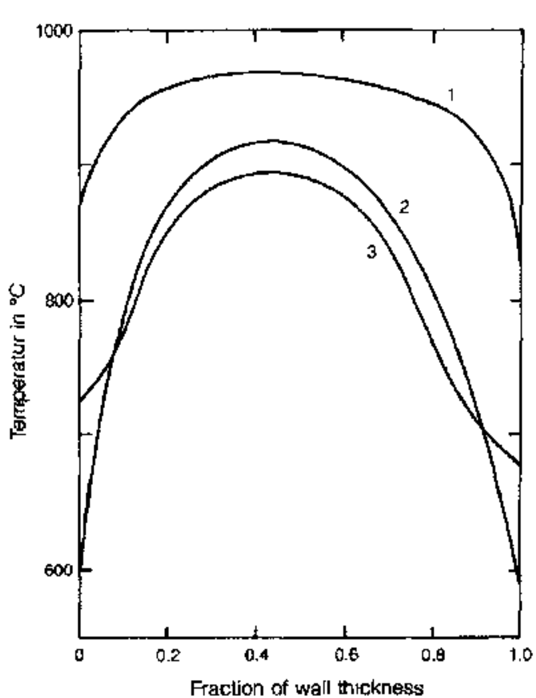



图 1-32 在成形的不同阶段，压制型坯壁上的典型温度分布。1）压制刚开始时；2）再加热开始时；3）再加热结束时

图 1-32 是型坯在不同阶段的温度分布的一个例子。

很难研究型坯形成期间玻璃液的流动。直接观察是不可能的。有必要借助于有限元分析方法或物理模型进行计算解决传热和液体流动问题。Reinhardt(1965)，Schmid 和 Hertel(1968)用模型液体进行了很好的研究。

• p. 67 •

Giegerich(1960)设计了一种简单方案，用于比较不同成形机上成形周期的主要阶段，发表了一些数据，说明 IS 机为什么这样受人喜爱。Emhart 的 IS 机或其它任何机器的实际制造和操作过程相当复杂，但可用 Giegerich 的方法对这个过程的主要特征进行简单的概括。

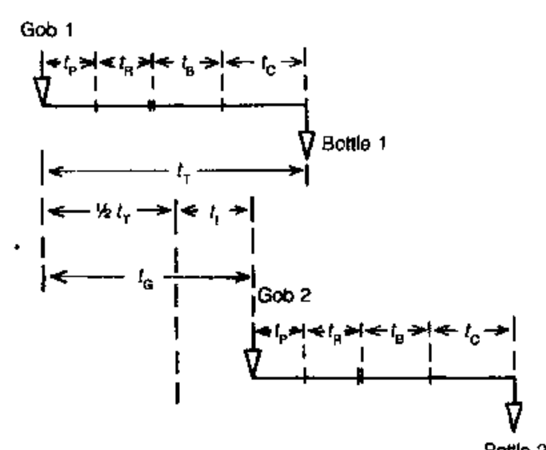



图 1-33 Giegerich 分析玻璃器皿机械操作的方法示意图[详见正文]

图 1-33 表明了 Giegerich 的分析方法。$t=0$时料滴落入倒转的型坯模子里，形成瓶口和吹制型坯的所有操作时间都包括在型坯成形时间 $t_p$ 中，然后模子稍稍打开有助于再加热的时间为 $t_R$，$t_R$ 包括型坯转送到吹制模和关闭吹制模的时间。在吹制模中吹制时间为 $t_B$，模子打开和瓶子移走之前的冷却时间为 $t_C$，料滴落入模子的时间为 $t_G$，做一件制品

的总时间为$t_T$。若这个过程尽可能有效地运转，从型坯模取出和落入下一个料滴之间的空闲时间$t_I$可以忽略不计，则整个过程时间可等分为在型坯模和吹制模中停留的时间两部分。因此每个周期的空闲时间或浪费时间可定义为

$$t_I = t_G - 1/2t_T \tag{1-71}$$

虽然需要$t_G-(t_P+t_R)$的部分时间用于冷却型坯模，但可视此时间为浪费时间，吹制模的大部分冷却时间$t_C$以及吹制模内无玻璃的时间也可看作是浪费时间。当时间以秒计时，瓶子每分钟的实际生产率为

$$B = 60/t_G \tag{1-72}$$

同时理想生产率为

$$B_{max} = 120/t_T \tag{1-73}$$

Giegerich 指出，$t_P$随料滴重量或多或少呈线性增加，而大多数机器的数据靠近同一直线。当以总时间$t_T$与型坯形成时间$t_P$作图时，所有机器也都表现出类似的行为。然而 IS 机的再次加热时间$t_R$比其它喂滴料机器短，尽管在这个方面吸料的 Owens 机器稍好。然而，当比较各种生产率数字时，在性能上 IS 机明显优于其它机器，且生产率可达到约极限值的 80%，约 20 年前普遍使用的其它机器只能达到极限值的一半。

• p. 68 •

器皿玻璃生产最重要的方面之一是玻璃和金属模之间的传热。两者之间良好的接触有助于快速传热，但又会使玻璃粘到模子上，这是有害的。然而，接触良好只是一个起码条件。若两块厚度相同而温度分别为$T_A$和$T_B$的同质绝热板条进行良好的接触，界面温度应为$T_i=(T_A-T_B)/2$。若板条热性质不同，则无量纲界面温度$T_i^*$应为

$$T_i^* = (T_i - T_B)/(T_A - T_B) = [(\lambda_A\rho_A c_A)/(\lambda_B\rho_B c_B)]^{1/2} \tag{1-74}$$

虽然没有给出具体的英文名称，但参数$\lambda\rho c$的德语为 Temperature Leitzahl。若以玻璃(A)和铸铁(B)为例，设$T_A$为 1100℃，$T_B$为 550℃，$T_i$的计算值则为 585℃。重要的是，这并没有超过玻璃对模子约在 600—620℃之间的粘连温度。如此贴切的接触有利于热传递，但阻止玻璃脱模，至少会大大破坏玻璃的表面。实际上，当玻璃冷却收缩时金属模又在受热膨胀有助于阻止粘连。而对玻璃-模子传热的分析发现，界面的传热系数强烈依赖于时间。这使在成形期间计算玻璃内部的温度和黏度的想法大为复杂了。图 1-34 表明了由 McGraw(1961)报道的玻璃在压制期间对模子传热变化的数据。

当然模子表面不可能绝对光滑和滴洁，将模液涂入模子的内表面而有助于玻璃脱模，改善了玻璃器皿的表面光洁度，这种模液有石墨和碳化油。

Trier(1955)报道了一些有关在不改变其它参数的前提下改变型坯模接触时间和半自动机器上总的循环时间的有趣结果。这说明了玻璃放热和模子放热之间有一个适当的平衡，见图 1-35。总循环时间太短使模子过热而与玻璃粘连，总循环时间太长则模子太凉，以致玻璃受到急冷而不能正常流动。在型坯模里时间太短使玻璃过于流动而在重力作用下变形太大，但如果过长，又使玻璃过于粘滞而不能在吹制模中吹制。目前，IS 机上的循环时间比这里所谈到的要短。

模子的设计要保证不同部位热量散失速率和内表面温度分布符合要求是一件复杂的事情。最明显的特征之一是当模子打开和空模时由强制对流冷却使得玻璃内部传递到模子上的热再次从模子表面消失。在整个操作循环内，内表面温度变化一般约为 80℃。在模

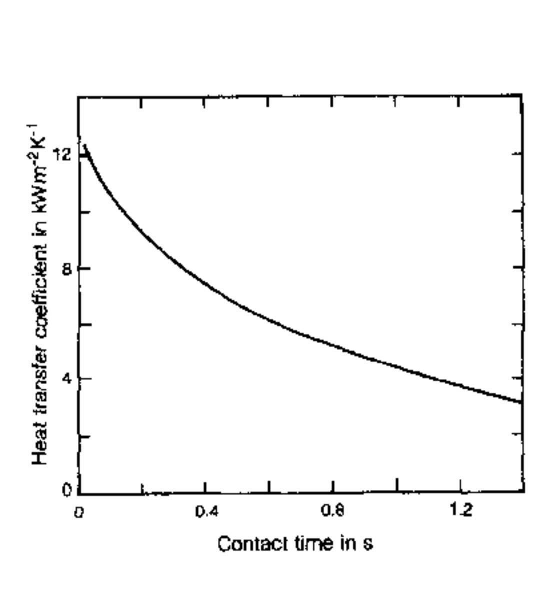



图 1-34 根据 McGraw(1961)的测量,在压制操作期间玻璃-模子间热传导系数的变化

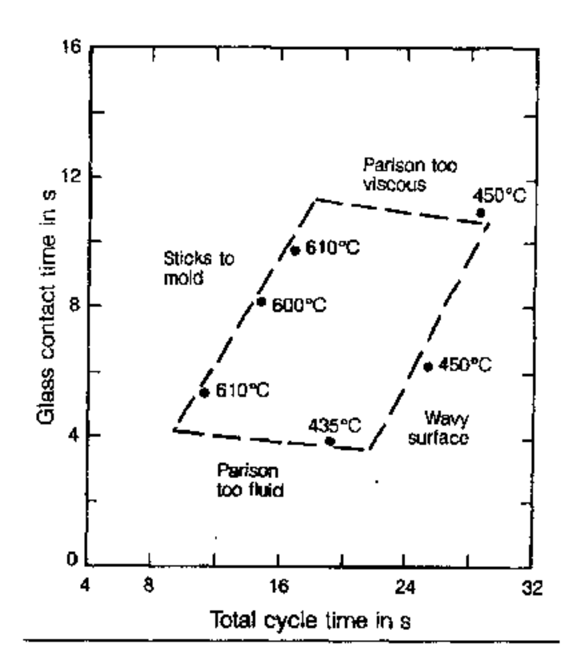



图 1-35 改变型坯模与玻璃接触时间和总循环时间对半自动化机械上型坯形成的影响,图中示出一些模子表面温度数据[资料来自 Trier(1955)]

壁上与玻璃长轴平行的钻孔进行冷却是近几年来 IS 机效率得以改进的方法之一。



在成形期间,玻璃热散失的惟一易行的测定方法是将:1)料滴,2)传递中的型坯,3)近于成形的瓶子注入量热计。若有准确的比热数据,这些结果能给出每个阶段整个玻璃器皿的平均温度。Griegerich 的资料表明,IS 机上瓶子成形期间的热散失相当于平均温度从 400℃下降到 320℃时所散失的热量,大大高于在吹制模中的热散失,这说明了在吹制之前,有必要重新加热型坯。

### 1.4.3 玻璃灯泡

白炽灯泡的生产是玻璃工业很重要的分支。不同于大多数其它类型的玻璃器皿,玻璃灯泡的厚度通常小于 1mm。玻璃灯泡也需用特制机械而采用与其它制品完全不同的方法生产。这类薄壁制品,包括某些玻璃饮料杯是用衬碳模子成形的。衬碳模是一种在生产期间对玻璃表面损坏很小的模子。使用相对较软的和多孔的内衬材料来达到这一目的。内衬材料被水饱和,进入模子的玻璃使水蒸发,通过形成一层水蒸气隔膜,阻止了玻璃与模子内壁的密切接触,该方法仅限于薄壁制品,因为用来蒸发水的热量是有限的。模子通常是较薄的铁壳,铁壳内壁衬有碳层,碳层是用软木粒料与添加剂混合制成,使用前碳化。这种模子寿命短,在吹制过程中,通常玻璃制品在模子内旋转,既是为了获得尽可能均匀的圆形截面,也为了避免形成模缝线。这样的灯泡用康宁(Corning)履带机可以高速生产。机器的主要特征如图 1-36 所示。最明显的特征是吹头的安装,两边分开、装有吹制模的传送带像履带,一个在另一个之上,而制灯泡用的连续玻璃带在履带之间向前推进。

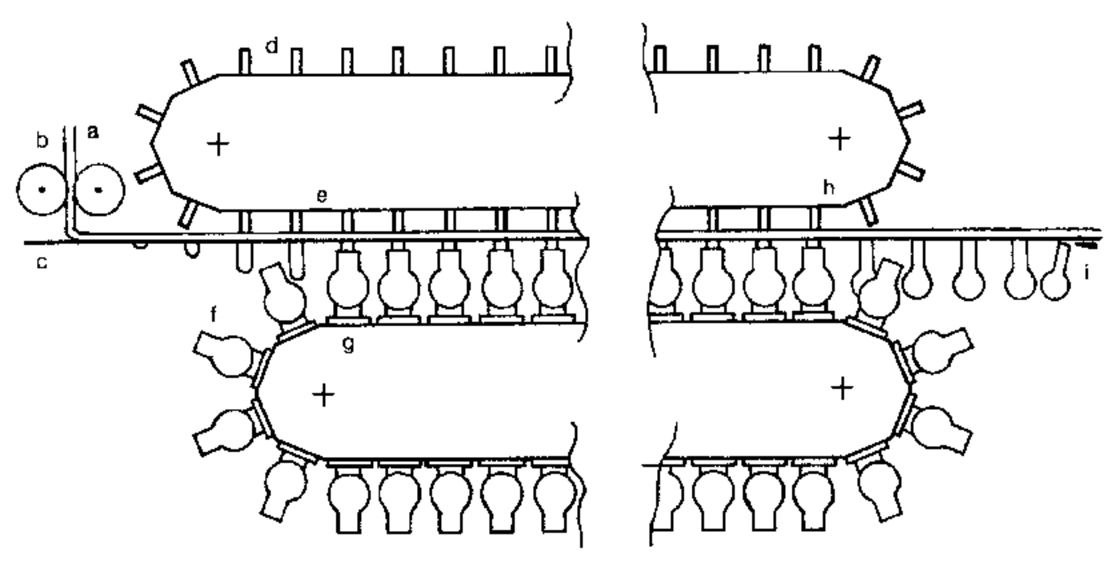



图1.36　康宁(Corning)履带式制灯泡玻壳机的示意图。一股玻璃液(a)通过两个活动的辊(b)之间，然后落到每边有中心孔金属板上(c)，玻璃在重力作用下穿过中心孔开始型坯成形。吹制头(d)安装在位于上方、压制玻璃上表面的履带上，开始吹制(e)。衬碳模(f)靠近位于型坯模(g)下方的履带上，然后在旋转模里吹制而成。在(h)提起吹制头打开吹制模时，灯泡悬挂在玻璃履带上，此后从玻璃履带上取下并收集(i)。最后玻璃带破碎，回收作为熟料用

## 1.4.4　玻璃平板

### 1.4.4.1　引言

建筑物和汽车的需求使平板玻璃生产成为玻璃工业最大的分支之一。正如本章引言中所说，平板玻璃生产关键性的发展是在本世纪：第一个成功的平板玻璃连续拉制法在1916年前后到1930年之间投入生产，接着就是50年代和60年代发展起来的浮法。抛光平板玻璃是由研磨和抛光比较厚的浇注板玻璃而制得，这发明于公元1680年前后，但它的大规模生产主要是在1920年和1940年之间，并由Pilkington兄弟公司大大改进现在它已完全被浮法取代。虽然现在平板玻璃拉制法正在逐步过时，但这里还是值得作简短概括：

无论是向上拉制还是向下拉制，任何液体流甚至高黏度液体流本质上都是不稳定的。从粘滞的熔体拉制出薄板的任何尝试，例如用刀片插入熔体中引拉，结果都表明，玻璃会立即收缩，总有形成一种筒形卷缩的趋势。若玻璃冷却迅速和有效固化，则不会形成圆筒体。圆筒体的形成和消失是经典的复杂水力学问题，但存在着一些有用的分析近似解。通过对控制圆筒体性质的方程作最简单的有用近似，Levich(1962)估算了低黏度圆筒体和粘滞圆筒体停止时间($\tau_B$)。对于半径为$a$的粘滞圆筒喷射，这个近似解为

$$\tau_B = 5\eta a/\sigma \tag{1-75}$$

· p. 71 ·

这就是说，若它的速度为$U$，则临界长度约为

$$L_B = 5U\eta a/\sigma \tag{1-76}$$

高速度、高黏度和大直径都将有助于增加临界长度。很明显，黏度的快速增加使玻璃固化较快($\eta > 10^{12}$dPa·s)。长度为初始绝热停止长度的1/4，可使这个过程达到合理的稳定

性。如此分析已鼓励了平板玻璃先驱者们的继续研究,但同时强调极快速冷却非常必要。从传热角度来说,厚度大是不利的。鉴于其外形,成形和保持所要求的板宽和板厚是比控制圆筒喷射更大的问题。

从玻璃池窑中拉制平板玻璃的数学模型初看起来相当简单,因为可把它作为以平板中心线为对称的二维问题处理。由于玻璃比空气粘滞得多,可以假设在玻璃表面剪切应力和速度梯度为零。然而,适用于这些边界条件的表面位置还不清楚,事实上找到这些位置是研究的主要目的。例如平板的尾部可假设为双曲线或指数形,但实际上,它可以隆起到玻璃熔体表面上形成板根。因此即使假设条件是绝热的,这也是难于正确解决的问题。当考虑传热和黏度随不同位置快速变化的实际情况时难度就更大。

在有效热导并不比玻璃的真实热导高的条件下(主要是由于薄片光学厚度小),快速冷却是限制玻璃板所能达到最大厚度的因素之一。拉制薄玻璃板时速度较高,因此应力很大以致薄玻璃板容易破碎,是获得最小厚度的限制之一。然而,控制复杂工艺过程的关键因素往往并不是最明显的因素。

有关平板玻璃生产法最全面的描述和讨论可参阅 Goerk(1966)的著作,以及 Hynd (1984)的综述。

### 1.4.4.2 玻璃平板生产方法

*Fourcault* 法

Fourcault(1862—1919)是使此法获得应用的第一个发明者,通过发明槽子砖(debiteuse)而克服了平板玻璃生产的主要困难。槽子砖是一种浮在玻璃液中的耐火粘土舟,在其底部有形似椭圆的切槽,玻璃能通过切槽向上流动。通过将槽子砖压入熔体来增加流动速度。若夹住这股向上流动的玻璃,以同样的体积流速向上拉而不接触槽子砖或进入槽子砖内,就会形成玻璃板。横跨整个引上室的长方形水冷却铁包靠近玻璃板的表面附近放置,不要离槽子砖的顶部太高,以便能使玻璃冷却足够快,不致形成颈缩和圆筒卷缩或变得不稳定。外边缘比其余部位冷却得更快,从离槽子砖的顶部靠得很近的位置有两个刚性的边带将仍可变形的玻璃板夹持固化在中间。玻璃板的表面一充足冷却,就由第一对石棉辊轻轻夹住(至少 12 对辊),然后垂直向上拉。第一对石棉辊在熔体表面上方的高度对方法的稳定性有重要影响,其最小高度取决于冷却速率和引上速度。

· p. 72 ·

Fourcault 法的主要缺点是:粘土槽子砖中的切槽易遭受强制对流腐蚀而形成腐蚀线道(细条纹)。它附在玻璃表面,损害光学质量。由于玻璃和空气的折射率差较大,小小的表面缺陷就会引起很大光学畸变并产生称为“钢琴”线或“音乐”线的平行线。因此槽子砖必须经常更换,更换周期一般为 60 天左右。表面波纹在中心部位最少,这一点并不奇怪。当玻璃板质量要求较高时,将边带切掉。

在此方法中,温度的准确控制是关键因素,这意味着在引上室和垂直引上机膛中控制空气的对流是非常重要的。对引机膛中部的冷却速率必须细心控制以便在机膛顶玻璃切下之前达到合理的退火程度。图 1-37 表明了 Fourcault 系统的基本组成部分。

玻璃板宽可达 3m,但常见的是在 1.8—2.3m 之间。能生产的玻璃板厚度范围很宽,在 0.66—14mm 之间,但并不是整个范围都常用,常用范围一般在 0.76—6mm 之间。为

了调节整个厚度范围,要改变槽子砖切槽宽度。引上速度从薄玻璃的 3.5m/min 到厚玻璃的 0.2m/min。玻璃板接近最大厚度时,表面畸变难以避免;引上机膛的高度一般不超过 6m,这可能使厚玻璃退火不良。在一定的设备条件下,对玻璃的厚度控制主要是:1)引上室的温度,2) 引上速度,3) 槽子砖所浸没的深度,4) 冷却水包的位置。

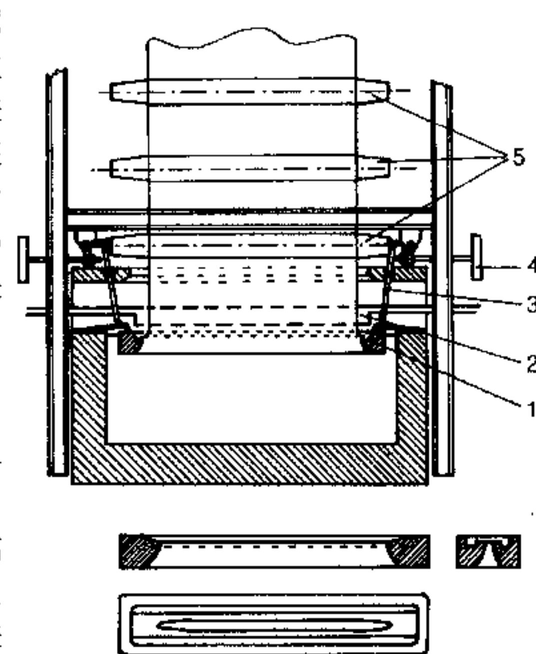



图 1-37 Fourcault 玻璃板拉引工艺的基本组成,上方示意图表明了拉引室中部的垂直剖面图,下方示意图表明了槽子砖的平面图和断面图。1) 槽子砖;2) 水冷却包;3) 支撑槽子砖的推顶杆;4) 调节槽子砖浸没深度的控制部件;5) 拉引辊

• p. 73 •

*Pittsburgh 法*

Pittsburgh 法或 Pennvernon 法与 Fourcault 法的主要差别是槽子砖由引砖代替,引砖全部浸入熔体中以使腐蚀产物埋在玻璃板中心附近,并不会形成像 Fourcault 法玻璃表面上所见的明显缺陷。浸没的引砖上表面位于玻璃液面下 60—80mm 处,有助于稳定板根。引砖有多种外形,有时在中心有切槽,通过切槽,拉引点以下的玻璃能下沉,与其余熔体混合,被重新加热。有两种边带快速冷却方法。原先的方法是使用边带冷却杯,其直径为 250mm,深 100mm,每个杯都含有从边缘到中心的径向切槽,以便冷却杯环绕旋转时,很快冷却离熔体表面很近的平板边带,因此形成了两个近于刚性的边带,另外一种是使用带肋或滚花的空气冷却边辊,边辊在冷却水包上方夹住玻璃板以形成两个几乎固化的边带,该边带从这个位置起以控制速率驱动向上。这种方法原来是 Colhurn 法的一部分;提供了拉制过程中平板边缘的最精确控制。图 1-38 表明了典型的 Pittsburgh 引上室。注意:实际拉引位置是通过 L 型砖与室炉的其它部位隔离开来。Pittsburgh 法的其它方面与 Fourcault 法类似。

虽然能比 Fourcault 法生产的玻璃具有较好的表面质量,然而 Pittsburgh 法并不是生产各种厚度玻璃都能得心应手,它要求对温度和液面进行更准确的控制。通常玻璃板的最大宽度(包括边带)3.05m,但大多在 2.1—2.75m 之间。用这种方法生产的平板玻璃厚度通常在 2.0—9.5mm 范围内。薄玻璃板难于生产,部分是因为引上速度一般要比 Fourcault 法高得多。在切割台上制成的最大单片玻璃为 3m 长,6mm 厚。但销售的尺寸通常为 1840×1220mm。

• p. 74 •

*Libbey-Owens-Ford 法*

从工程角度来说,平板玻璃垂直引上法是很不方便的。引上机膛高度应由退火所需要的冷却速度决定。但是因为需要在地面以上相当大的高度加工所有玻璃,引上机膛高度处玻璃一般已固定,部分由工程因素确定。此法的发明者 Colburn 在 1916 年首次运行成功并成立了 Libbey-Owens 公司,他通过在一个抛光的空气冷却金属辊上水平弯曲还处于塑

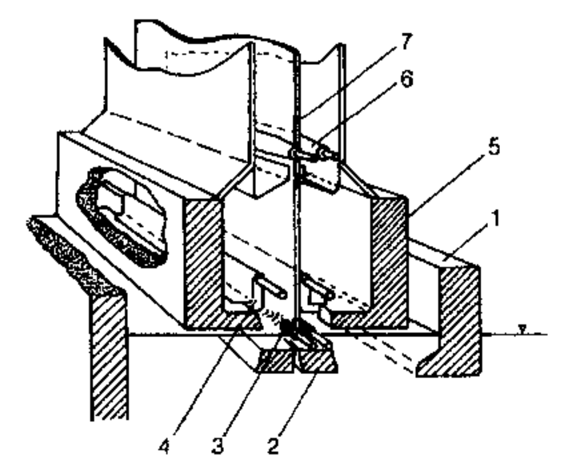



图 1-38 Pittsburgh 薄板玻璃引上室示意图。1) 大梁砖;2) 引砖;3) 边辊;4) 水冷却器;5) L 型砖;6)最低一对拉引辊;7)玻璃平板

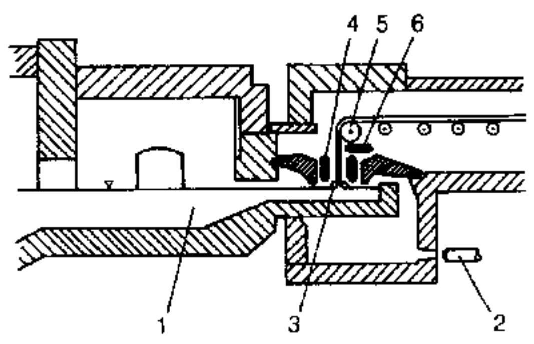



图 1-39 Libbey-Owens 玻璃板拉引工艺平面布置示意图。1) 池窑的温度调节区;2) 辅助燃烧器;3)边辊;4)水冷却包;5)弯曲辊;6)水冷却器

性状态的玻璃板,可以克服垂直引上法的缺点。这种方法可能是从长期的手工操作和 Lubber 法的实践中将圆筒玻璃切开和摊平得到启发。辊直径约 0.2m,在熔体表面上方约 0.7m 处。Colburn 也引入了空气冷却边辊,控制拉引点的稳定性和玻璃板边缘处的边带形成来控制板宽。图 1-39 表明了 Libbey-Owens-Ford 引上室的示意图。

平拉室的总长度可能比 Fourcault 或 Pittsburgh 法引上机膛高度大得多,可长达 60m,这能使很厚的玻璃板也退火良好。

Libbey-Owens-Ford 法生产的玻璃宽可达 3.5m,厚度范围较宽,为 0.6—25mm,但常用的 2m 宽玻璃厚度在 1.0—10.0mm 之间。拉引速度也比另外两种方法快,2mm 厚的玻璃为 2.5m/min,但常用为 0.7m/min。Lemaire(1965)报道了有关 Libbey-Owens-Ford 平拉室温度分布和熔体流动模式的一些有趣的研究结果。

*下拉法*

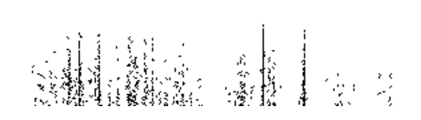
近年来已形成了几种向下拉引玻璃板的方法,这些方法比其它方法更容易生产较薄的玻璃,如显微镜载玻片玻璃。与 Fourcault 法类似,玻璃板从铂坩埚的切槽中向下拉引出来,但玻璃表面质量没有浮法玻璃好。Corning 玻璃公司开发了另外一种方法,可以避免在切槽边缘所形成的不规则缺陷。将玻璃熔体送出一个底部倾斜的料槽,因此熔体深度逐渐下降,料槽上边缘也稍稍偏离水平。这些几何特征能使沿着料槽的整个长度向上的溢流速率保持相同。两边向下流动的两股玻璃在料槽底的中心背处相汇形成玻璃板,由下方边辊夹住,然后通过其它位置较低的辊子拉走。料槽中熔体的黏度约 $4\times10^4$dPa·s,经冷却器冷却后并流到料槽底部时,增加到 $3\times10^5$dPa·s 左右。Hynd(1984)对这个方法进行了详细的描述,Dumbaugh 等(1991)也进行了这方面的讨论。

· p. 75 ·

#### 1.4.4.3 浮法玻璃

过去用于镜子、汽车或商店门窗等的高质量平板玻璃不得不通过机械研磨抛光浇铸玻璃板面制得。大批量生产涉及的工程难度很大,使这个方法成本高。平板玻璃的连续生





产线长约 600m，仅仅研磨玻璃就需约 1.7MW 的电能。浮法的发展使得抛光平板玻璃已过时。当初在熔融金属液槽上漂浮玻璃的主意是为了各种各样目的，其中一些主意不现实。玻璃浮法可追溯到约一个世纪以前，但早期的发明者缺乏成功地开发工艺方法所必须的深入理解和熟练工程技能。现代浮法的物理基础是非常简单的：一块宽玻璃液流按要求摊平开来，浮在熔融金属液槽上达到平衡，然后冷却直到接近固化离开槽面。玻璃的上下面几乎都有理想的平整度和火抛光的表面，不再需要研磨抛光。关于平板玻璃生产的进展和浮法的早期发展请参阅 Pilkington(1969)和 Hynd(1984)的综述报道。

*浮法的物理原理*

毫无疑问熔融金属密度必须比玻璃大，这不成问题。其它要求却并不那么容易满足。考虑到玻璃变形和控制的黏度范围时，显然金属的熔点必须低于 600℃，而沸点高于 1050℃，熔融金属和其上气氛的黏度都比玻璃低得多，因此玻璃才能摊开，只要气氛和熔融金属不强烈搅动，静压和表面张力达到平衡时玻璃厚度才会恒定。连续玻璃带的截面类似于二维固着液滴，若液滴铺得足够宽，则中心有较宽的平整区。图 1-40 表明了控制板厚的二个因素。

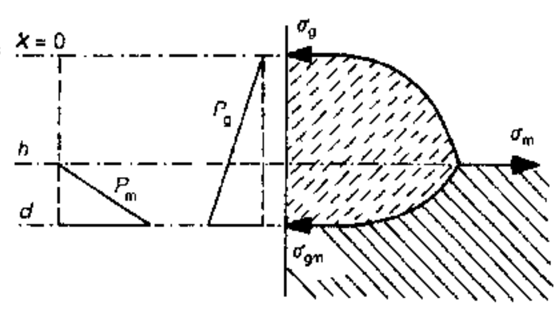



图 1-40　控制浮法玻璃平衡厚度的力，详见正文

界面张力之间的平衡确定了截面单位长度上的净力为

$$F(\sigma) = \sigma_g + \sigma_{gm} - \sigma_m \tag{1-77}$$

这个力由静压所产生的力来平衡。若板厚为 $d$，在熔融金属槽中的浸没深度为$(d-h)$，由阿基米德(Archimedes)原理得：

$$\rho_g d = \rho_m(d - h) \tag{1-78}$$

假设玻璃板的左边部分被移走，如图所示，有必要使用外力使其余部分玻璃处于平衡。此时有两个作用：1) 玻璃静压，随 $x$ 从 0 变到 $d$ 时线性增大；2)熔融金属的静压，其作用方向相反，随 $x$ 从 $h$ 到 $d$ 变化，则单位截面长度上的净压力为

$$F(p) = (\rho_g d^2/2 - \rho_m(d - h)^2/2)g \tag{1-79}$$

从方程 $F(\sigma)$与 $F(p)$得：

$$\sigma_g + \sigma_{gm} - \sigma_m = (\rho_g d^2/2 - \rho_m(d - h)^2/2)g \tag{1-80}$$

其中，$(d-h)$能通过式(1-78)消去。重排时，得到平衡厚度 $d$，

$$d^2 = \frac{2\rho_m(\sigma_g + \sigma_{gm} - \sigma_m)}{\rho_g(\rho_m - \rho_g)g} \tag{1-81}$$

· p. 76 ·

其它的基础模型是计算玻璃表面不规整变平滑所需的时间。这可通过考察表面正弦波扰动的衰减来测定，包括三种不同的机理：1) 由于重力作用的粘滞流动；2) 由于表面张力作用的粘滞流动；3)表面扩散。随着控制长波行为的重力的尺度减小，这些依次占据着主导地位。当波长接近原子尺度时，表面扩散才变成主导地位。重力驱动力就是由波幅$(A)$产生的静压差：

$$\Delta p = A\rho g \tag{1-82}$$

由于波幅本身代表了驱动力，按指数衰减：

$$A = A_0\exp(-kt) \tag{1-83}$$

在很粘滞的液体中，受重力控制时式(1-83)中的常数 $k$ 为 $\rho g\lambda/(4\pi\eta)$(Lamb,1932)。当受表面张力控制时，流动驱动力为表面弯曲所引起的过剩压强，对于仅在一个平面上弯曲的表面，设 $a$ 为曲率半径，则 $\Delta p=\sigma/a$。对于正弦波，也导致指数衰减(Mullins,1970)：

$$A = A_0\exp[(-(\pi\sigma/\lambda\eta)t)] \tag{1-84}$$

因此，重力引起长波的快速衰减，但表面张力引起了短波的快速衰减。当

$$\lambda_{\rm cnt}^2 = 4\pi^2\sigma/\rho g \tag{1-85}$$

时，两个过程的衰减速率相同，具有这种临界波长的波衰减是最慢的。对于典型的玻璃性质，$\lambda_{\rm cnt}$约为 23mm，若黏度为 $10^4$dPa・s，在 100s 内这种波衰减到原来波幅的 1.5%。Cassidy 和 Gjostein(1970)认为，玻璃表面上波长在 5—15μm 之间的波纹的衰减由表面张力控制，衰减时复杂的波形变为简单的正弦波，理论和实验值符合得很好。事实上，发现在 1050℃(黏度达 $10^4$dPa・s)时大约需一分钟的时间才能达到光学质量要求的平整度。

• p. 77 •

*浮法工艺化学*

熔融金属的蒸汽压必须尽可能低(<10N・$m^{-2}$)，否则蒸汽若在浮槽的冷端凝结就会带来危害。熔融金属与玻璃之间的化学反应应尽可能小，在检查所有熔融金属的性质时，发现仅有镓、铟和锡满足这些要求(铅的蒸汽压太高)。锡在蒸汽压和易得性方面是最好的。锡有最高的沸点，高于 2500℃，且是常用金属。纯锡容易与空气中的氧反应形成固体氧化物，但与玻璃反应甚小。因此有必要在锡槽中保持还原气氛。常用的气氛是 97%$N_2$，3%$H_2$。锡中氧气或杂质硫都会因形成氧化锡或氧化硫而对浮法玻璃性能有害。若这些化合物形成时，它们在锡槽的冷却部位凝结，由化合物还原成金属，形成锡斑点，粘附到玻璃带的上表面。由于溶解度较大，硫的危害更大，玻璃本身含有一定量的硫，因为加入了有助于熔化、澄清的硫酸盐。溶解水和一些变价元素如铁能被氧化或还原，吸收或放出氧气。因此需要对这些因素细心控制。钠是玻璃中最容易反应的组成元素，也是玻璃中最易迁移的离子，因此玻璃中的钠与锡槽之间的反应是最值得注意的。Mueller 等人(1989)对此进行了讨论。

*浮法玻璃工艺*

浮法工艺的总体布局出自于平板玻璃的连续浇注。一股经控制的玻璃液从熔窑流到锡槽，沿着锡槽被拉引到尾部，并在此处离开锡面。玻璃进入温度在 1050℃左右的熔融锡槽，然后摊平、冷却，直到因过于粘滞而不易流动或被损坏(约 $10^{11}$dPa・s)为止。然后在温度为 600℃锡槽尾部离开锡面。

浮法玻璃熔化池长可达 65m，宽可达 11m，熔体深度约 1.3m，一周内能熔化 6000 吨玻璃。熔化玻璃的能量消耗在 5800kJ/kg 左右，在熔化池的端部附有一个宽约 9m，长约 25m 的过渡区，在过渡区玻璃冷却形成温度均匀的、适合成形的玻璃流体送入锡槽。锡槽宽可达 5m，长可达 35m，要求锡的深度在 100mm 左右。玻璃带一离开锡槽就进入退火窑，在退火窑的尾部，切掉板边，检查玻璃缺陷后，按规格要求切裁成片。

浮法玻璃发展的主要问题之一是生产不同厚度的玻璃。玻璃带的自然平衡厚度约 7mm，这是很幸运的，因为市场上最需要的就是 1/4 英寸(6.3mm)的抛光玻璃板。不久就

发现，由于成形的特点，玻璃流到锡面时总有维持平衡厚度的趋势。试图通过快拉来控制厚度，但这对宽度的影响比对厚度更大。生产薄玻璃的第一个方法是让玻璃摊平到平衡宽度，让其冷却使黏度达到 $10^8$dPa・s(700℃)，此时板边由拉边辊夹住。玻璃带继续向前进动，重新加热到黏度为 $10^6$dPa・s(850℃)时拉伸玻璃带到所需要的厚度，调节拉引速度也使宽度减小。因此，锡槽的上方需装配电加热器和冷却面板以调节其纵向温度分布。用这种方法可生产厚度小到 3mm 的高质量浮法玻璃。后来发展了几种其它方法。在高负荷熔窑中，可利用锡的阻力控制玻璃板上锡槽冷段的拉伸，使之在此处宽度和厚度以相同比例减小，而不是像在锡槽热段时厚度几乎不能改变。另一种方法是在锡槽的长度方向上设置了几对驱动齿轮，以阻止宽度过于减小；这些齿轮位于玻璃板边缘上方，直径约 300mm，宽 20mm，安装在长冷却轴上。它们在生产高负荷宽玻璃板方面特别有用。

・p. 78・

比自然平衡厚度厚的玻璃成形是通过使用石墨导杆来完成的。石墨导杆与玻璃不湿润可阻止玻璃的横向摊平。使玻璃厚度高达 25mm。

已研制成功了几种方法，将涂料涂到锡槽冷端的玻璃带上或在玻璃带离开锡槽后马上涂到玻璃带上。电浮法用电解方法通过离子交换在锡槽内形成玻璃带的上表面涂层。这些方法特别适用于制作具有可控热透特点的玻璃。Hynd(1984)对这方面进行了讨论，关于涂层请参阅 Kirkbride 和 Williams(1991)的报道。

### 1.4.5 玻璃棒和玻璃管

正如在平板玻璃生产的讨论中指出，圆形喷孔本质上是不稳定的，但拉制圆柱形玻璃棒管比拉引玻璃平板要容易得多。棒和管的拉制方法十分相似，几乎没有文献涉及这种拉制方法的比较和工艺技术的详细讨论。虽然向上和向下拉制法都有，但棒管玻璃最普遍采用的拉制方法是玻璃从倾斜转筒的端部侧面拉出，旋转对于消除重力作用是必不可少的。为了生产玻璃管，必须用带有中心孔的旋转筒，在稍高于大气压的压力下从中心孔向下吹气。玻璃棒用同一方法制作，但不使用中心空气流。

#### 1.4.5.1 Danner 法

Danner 法可认为是手工拉制的机械化。拉制时，一股黏度约为 $10^3$dPa・s 稳定流动的玻璃流到旋转吹管或转筒上形成均匀分布的玻璃层，然后从下端将玻璃拉走，此时黏度为 $5\times10^4$dPa・s，再传送到一组水平辊上。转筒的耐火套管长约 800mm，直径约 200mm，安装在直径约为 50mm 的耐热钢轴上。转筒的头部可用耐热钢管，因为它能进行机械加工，比耐火头的尺寸精度高。筒转速为 8rpm，转筒与水平方向成 15°角，以便能让玻璃流到嘴部，玻璃管从头部约与旋转轴成一条直线拉出，导引到约 50m 长的水平轨道上，轨道由辊子支撑，如图 1-41 所示。在轨道的尾部，

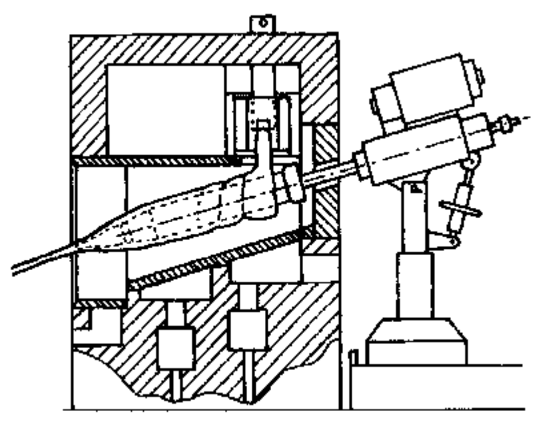


图 1-41 燃气马弗室的 Danner 拉管机示意图

冷却后的玻璃管由驱动传送带的两根履带轻轻夹住 按一定速度将其拉走。这些驱动传送

· p. 79 ·

带可能与拉制方向略呈一定角度，以便让玻璃管以与转筒相反的方向旋转，因此旋转使得转筒嘴部边上的玻璃看起来很不对称。在离开驱动带后，玻璃管被切成一定的长度。关于这些方面的详细介绍请参阅 Sibilia(1939)的详细评述和由 Yamauchi(1977)发展的近似理论模型。

由于拉管不用模子，若要求玻璃管的尺寸非常准确，则必须严格控制玻璃的黏度和主要参数。Bajorat 和 Weiss(1965)报道了有关 Danner 玻璃管尺寸的一些影响因素，最详细的数据是：37mmOD 管，壁厚 0.9mm，拉引速度为 25m/min，转筒转速为 8.1rpm，空气压力为 $2.9\times10^{-3}$atm，要测定空气压力、管子转速和拉引速度的变化频率及大小。例如，空气压力涨落高达 4%时，持续 0.2—0.4s 时对管子影响不大，但变化持续为 2—4s 时则有显著的影响。Douglas(1938)表明，在内压下长管的膨胀速率可用与计算实心管的弹性应力类似的方法计算。设管外径为 $a$，壁厚为 $w$，压差为 $\Delta P$，膨胀速率为

$$da/dt = a^2\Delta P/(4w\eta) \tag{1-86}$$

Bajorat 和 Weiss(1965)报道，压力变化 1.6%，持续 2s 时会引起直径变化 1%，把这些值代入公式中计算得黏度为 $4.2\times10^4$dPa · s，与转筒嘴部玻璃的黏度相近，说明他们的分析是合理的。转筒转速的变化可使转筒上玻璃液流内产生气泡，也可引起管子的椭圆化。

Philips 法与 Danner 法很类似，但玻璃是从耐热钢筒的内侧拉出的，因此可以避免管子内部受腐蚀产物的污染，而 Danner 法的耐火材料转筒易受腐蚀产物污染。

#### 1.4.5.2 垂直拉引法

向上或向下拉引法看来比较简单，但像垂直拉板一样，所生产的玻璃管或玻璃棒质量波动常常比熔制玻璃时要大，除非管子弯曲成圆形。Koroljov 法以 Fourcault 法为基础，在槽子砖底部中心部位有中心吹制喷嘴，且能生产直径高达 175mm 的玻璃管。Schuller 和 Corning 法是通过耐火环垂直向上拉，耐火环浸入玻璃池中，通过圆形冷却器将管从玻璃池中拉出。Schuller 法使用带孔圆环，从孔向下吹气到管内，但 Corning 法用水冷却器。Vello 法使用流出供料通道底部漏孔的玻璃液，由一悬挂在中空轴端部的圆锥体摊平，通过中空轴向内吹气；所形成的管稍弯曲成环形，沿着水平轨道拉出。也有用 Corning 下拉法的，此法是使玻璃流出圆形通道的内边缘，然后向下拉出。装有内层同心水冷截顶圆锥，通过圆锥的中心吹空气，这种圆锥主要作为冷却器，无论如何不与玻璃接触。关于棒管玻璃拉制的文献很少；Giegerich 和 Trier(1964)报道了现有资料的大部分。

· p. 80 ·

### 1.4.6 玻璃纤维

#### 1.4.6.1 引言

约 60 年来玻璃纤维的生产一直是玻璃工业的一个重要分支。但在过去 10 年中，一种全新的纤维，即用于光通讯系统的纤维变得非常重要。首次用于光通讯的纤维是高纯石英，但高纯石英玻璃与大多数其它玻璃不相匹配，因为他们有很低的热膨胀，异常高的软

化点和很高的黏度。除了开发具有更好光学性质的玻璃以外，石英纤维一直难于投入某些应用。最近的研究一直致力于重金属氟化物玻璃纤维(见第8章)。此类纤维是通过特殊方法制作出来的，这些方法所基于的原理与其它纤维相同，但在许多细节方面有所不同，这里不作讨论。近年来，关于光纤玻璃一些最感兴趣的方面，Parker(1989)进行了讨论，完整的论述可见本书第15章。

传统的玻璃纤维广泛应用于高聚物增强、低密度绝缘体以及某些织物中，这样的纤维直径小，一般为5—20μm，而表面积与体积的比率很大。因此，它们需要用化学稳定性较高的玻璃制作。为此所研制的标准类型玻璃为E玻璃，它是指具有特定性质的玻璃，而不是指玻璃成分，E玻璃的典型成分中含有少量氟化物，见表1-1。这种玻璃液相线温度在1140℃左右，因为它只含有极少量的碱作为助熔剂，熔化温度高达1550—1600℃。尽管含碱量低，但不耐酸浸蚀。C玻璃是为改进酸性而研制的，它含碱，但石英含量比E玻璃高约10%，见表1-1。主要制品是连续纤维和定长纤维或短卷曲纤维。后者主要用于低密度绝缘毡片，通过有机粘合剂而粘结起来。连续纤维可以切成短纤维，也可用于制作毡片，但能制成多种无编织纤维束或编织纤维束应用在许多不同领域，包括纺织成布。大部分连续纤维用来增强聚合物复合材料。

1.4.6.2 拉丝的物理基础

在讨论平板玻璃的拉制时，所引入的一些简单规则用来描述液体喷射流的稳定性，在这里也可使用。设想从漏孔中流出半径为 $a$ 的粘滞流体在时间

$$\tau_B = 5\eta a/\sigma \tag{1-87}$$

时停止流动，$\sigma$ 为表面张力。纤维拉丝机常用的喷嘴半径为 $a=0.5$mm，若黏度约为 $10^4$dPa·s，约在20ms内停止流动。然而，纤维拉制时，速度这么快，以致它的半径在漏孔下立即减小，纤维的半径如此小从而使它在短于临界时间内冷却和硬化，不需采取特别的冷却措施，这一点与平板玻璃不同。拉丝流体动力学是很有趣的。

·p.81·

在玻璃纤维生产中，可以假设玻璃流过漏嘴由Poiseuille定律控制，即通过半径为 $a$ 的漏孔的质量流动速率 $M$ 为

$$M = \rho\pi\Delta p a^4/(8\eta L) \tag{1-88}$$

其中 $\Delta p$ 是引起流动的压差(静水压)，$L$ 是漏嘴的长度。快速拉丝会减小纤维的直径但没有增加质量流速。一般来说，用短而细的漏孔比用长而粗的漏孔更容易控制。拉丝所用的黏度范围是很窄的；若漏孔处玻璃黏度低于500dPa·s，喷丝就会停止，断裂成玻璃液滴，若大于1000dPa·s，则应力会升高，引起断丝。

尽管漏孔拉丝看起来很简单，但它常出现一些估计不到的情况。拉丝时在漏孔下可看到四种不同情况：1) 高漏孔边缘距离变大，则纤维直径逐步减小(近似指数关系)；2) 喷丝与漏孔直径相同；3) 玻璃液流在紧接漏孔下面像用Fourcault法于平板玻璃时板根一样胀大；4) 在底部形成的细纤维比漏孔尺寸更小。Burgman(1970)研究了这些特点并提出，可与Reynold数联系起来。Glicksman(1968)计算了纤维的冷却速度，后来用这些数据预测随离开漏孔的距离增大纤维直径如何变化，预测值和实测量值和预测符合得很好。

1.4.6.3 玻璃纤维生产工艺

定长纤维可用几种方法直接生产。普通的方法是，在供料道底部有两排铂合金漏孔，它们在供料道的两侧装有相邻的指向向下的蒸气喷头，用于加速或减缓长丝形成。在这种条件下，由于玻璃和蒸气都有类似的运动黏度，喷丝和蒸气流之间具有较大的相互作用，蒸气流能使纤维卷曲并使它们断裂成很短的纤维。纤维被传动带收集，喷粘合剂进行粘结可制成绝缘毡片，纤维直径可能在 5μm 到 30μm 之间。

· p. 82 ·

Hager-Rosengarth 法是用一股细的玻璃液流到转盘的中心时所产生的离心力作用来生产纤维。转盘的转速为 3000 4000rpm，纤维直径约为 20μm，纤维长度约为 500mm，纤维由空气流带走，然后铺下作成毡片。TEL 法也与之类似，一般玻璃液落到浅盘中心或耐热钢转子上，转子圆周上有几千个直径约为 1mm 的小孔。转子转速约为 3000rpm，玻璃液流自小孔水平飞出，与转子周边上一系列燃烧器的燃烧气体相遇，然后垂直向下。离开转子的较厚的喷丝得到重新加热，进一步挤出形成直径约为 6μm 的成品纤维，与 Hager 法生产的纤维长度相同，纤维也用类似的方法收集。Giegerich 和 Trier(1964)对此进行了更详细的介绍。

1.4.6.4 连续纤维

生产连续纤维的玻璃一般在温度约为 1580℃的小池炉中熔化，然后直接送入纤维拉丝机，但玻璃也可能先形成直径为 19mm 的料球，然后将料球送入拉丝室，纤维生产就分成熔化与拉丝两步。制造料球、冷却到室温和重新加热浪费了大量热量，但二次熔化和拉丝都容易控制，这仍是适合于一些纤维生产的方法。连续纤维的生产方法是从漏嘴拉制纤维，调节拉丝速度可使纤维直径减小到所需要的粗细。漏嘴的尺寸很关键，通常直径在 1—2.5mm 之间，控制流速的圆筒状部件长度在 3—6mm 之间。拉丝速度可能比漏嘴内玻璃流速高达 25000 倍，成品纤维直径最小可达 6μm，拉丝速度最高可达 2500m · $min^{-1}$。避免气泡或结晶夹杂物的产生是很重要的，纤维截面的极大降低也表明纤维拉制所受的张力很大，离纤维断裂应力不远，可能会引起纤维损坏。

拉丝用的电加热铂合金漏板有几百个漏嘴(通常是 200 的倍数)，漏嘴排列时尽可能考虑拉丝方便，利用焦耳效应加热。由于某种原因不得不暂停拉丝操作，以便排除故障后重新启动，这是一项非常烦琐的工作，只有细心操作才能减少麻烦。漏板工作寿命在 12 个月左右，重量在 2—4kg 之间，因此更换漏板的费用较大。从漏板中拉制大量根数的纤维时带动了漏板附近的空气流动，通常可通过进风口补充洁净空气。然后，纤维在上胶之前用水喷射。上胶器是一个旋转圆筒，部分浸入胶浆槽中，此后纤维经过集束轮或通过一股或几股编织纱的轮子汇集起来，集束轮要求被湿润以阻止胶浆粘结。最后纤维缠绕在大小适当的铁转子上绕成一个圆柱饼，然后烘干，即可供给用户。为了使纤维束易于退绕，纤维缠绕时，是采用从绕丝筒的一端到另一端的螺旋线型缠绕方式。

胶浆的重要功能是充当表面润滑剂以便在拉丝和卷绕期间将纤维间的磨擦损伤降低到最小程度，但当纤维用于一些高聚合物复合材料时，胶浆又是锁结剂，有许多类型。拉丝速度高意味着有时故障出自流变特性和纤维与胶浆之间的湿润情况。Loewenstein(1983)

对连续纤维生产进行了权威性的论述。

· p. 83 ·

#### 1.4.6.5 非圆形棒管和纤维

由于在大多数情况下，玻璃属于理想的牛顿型(Newtonian)液体，若挤压在相当高的黏度和压力下进行，会缩小表面张力的影响，能挤压出许多形状并能保持截面，但尖角稍许变钝。各种形状的固体部件如内部具有棱槽或隔板的矩形和中空部件的生产由Humhreg(1965)作了报道。近年来，Roeder 和 Egel Hess(1987)已报道了具有复杂内断面的玻璃管连续挤出。

## 1.5 抛　光

玻璃生产的绝大部分操作都是以炽热的玻璃熔体进行的，而抛光则通常是在冷玻璃上进行的必不可少的最重要操作。浮法使大片平板玻璃抛光成为多余，但对于高质量光学元件和制备多种实验测量用小样品来说，仍需要抛光。一些玻璃用化学抛光而不用机械抛光，但当对抛光表面要求十分精确时就不用化学抛光。

### 1.5.1 机械抛光

机械抛光是一种很耗时、机械能消耗大、费用很高的抛光工艺。标准程序是逐级使用几种粒度不同的磨料湿磨玻璃表面，每一级磨料都比前一级细，直到玻璃表面的毛面状态变得很细致面没有由粗磨料所留下的划伤或坑点为止。表面磨去速度随磨料粒度以及由此形成的碎屑的粒度减小而降低。在此阶段，所用液体几乎都是水，一般用铁制磨轮。大批量的平板玻璃研磨通常使用比玻璃稍硬的石英砂，而小批量研磨通常使用碳化硅。对于快速研磨或研磨成具有特定半径的曲面时可用金刚砂轮，但费用高得多。在玻璃表面变得足够精细后，最后的抛光阶段用类似的方法逐步使用等级不同、精细分散的抛光剂进行抛光。平板玻璃抛光通常用氧化铁，但小批量的抛光常常是将特制的氧化铈涂在潮而未湿的布上或毡轮上。抛光过程最后形成了光滑度和光洁度符合要求的表面。

抛光是古老的艺术，但仍未被完全认识。研磨的早期阶段是为了获得必要的外型通过在玻璃与磨料颗粒之间加压、去除表面玻璃屑来完成的。许多小裂纹扩展、合并进而渗透到玻璃表面下形成毛面。有必要逐级使用几种磨料以使这种破坏减轻到最小程度，因此避免了玻璃抛光表面下形成亚表面破坏。抛光的简单物理模型是假设玻璃为各向同性的脆性材料，使用逐级变细的研磨剂和抛光剂形成越来越细的相似的表面织构，直到粗糙度大大小于光波长面表面不再发生散射为止。Newton 在 1695 年曾提出这样的观点并且一直为人们所接受(见 Thomson，1922 和 Preston，1921)。现在我们知道，玻璃在室温时能小范围流动，金刚锥压痕法进行硬度测试可在玻璃上留下永久的印记，所以不能忽略局部流动的可能性。Beilby(1921)首次阐述了抛光的流动理论，但没有得到支持。这个理论最明显的缺陷是将整个抛光过程归结于表面层的流动，但所有的定量研究都表明抛光确实去除了表面材料。

· p. 84 ·

现在普遍认为，必须考虑玻璃、抛光剂和液体介质之间的某些化学作用。仅仅在他早期磨损理论提出之后的几年，Preston(1930)就赞同了这个观点。然而，至今所提出的理论中似乎还没有一个理论能解释在玻璃抛光过程所观察到的所有现象。存在化学作用的最明显的证据之一是抛光效率不单单由磨料粒度和硬度所决定，大多数有效抛光剂通常是变价元素的氧化物。在用氧化铁、氧化铬和氧化铈抛光期间，表面被污染是另一个存在某种化学作用的有力说明。液体介质也有一定的影响，而液体的 pH 值对表面材料的除去速率和表面最终光洁度都有很大影响(Compton，1989)。最近一个解释玻璃抛光的思想由 Koucky 和 Matusek(1984)提出。然而，尽管抛光对光学玻璃工业很重要，对玻璃的机械抛光仍处于部分认识的状态。

### 1.5.2 酸抛光

铅晶质玻璃工业使用能溶解硅酸盐玻璃的氢氟酸化学抛光蚀刻玻璃已有许多年了。很久以来，人们已知道经蚀刻除去含有缺陷的表面层能增加玻璃的强度(Proctor，1962)。特别是当不去除反应产物时这样的蚀刻不一定会达到表面抛光的程度。对于制作徽章或形成毛面常常使用商用蚀刻剂，这些蚀刻剂中一般含有氟化铵。

近几年来，有许多涉及到操作安全、氢氟酸和硫酸混合物残余物的处理的研究，但过去几乎没有研究涉及到蚀刻剂和酸对玻璃影响的具体细节。Maskill 和 Ferguson(1950)对这方面进行了一些讨论。Kausch(1973)的详细讨论对于建造耐氢氟酸和硫酸的浴槽和一些辅助设备及有价值的资料进行了广泛的介绍。Vacek 和 Kopackova(1977)对酸抛光的一些化学过程进行了更详细的讨论。

· p. 85 ·

在酸抛光过程中，基本步骤认为是

$$SiO_2 + nH_2O + 6HF \longrightarrow 2H^+ + SiF_6^{2-} + (2+n)H_2O \tag{1-89}$$

当用硫酸抛光含铅或钡的玻璃时，铅或钡的硫酸盐也会沉淀下来，因为它们比氟化物的溶解度低得多。其它碱金属和碱土金属离子的析出也有使酸中和的趋势。因此有必要不断添加这两种酸以及去除所形成的淤渣。

低 pH 值的溶液促进下式向右移动：

$$2H^+ + SiF_6^{2-} \rightarrow H_2SiF_6 \rightarrow 2HF + SiF_4 \tag{1-90}$$

HF 和 $SiF_4$ 以气体形式出现，对健康有很大危害，必须严格控制。

氢氟酸溶液对玻璃的蚀刻速率强烈依赖于玻璃组成。Loeffher(1954，1957，1964)利用这种性质来研究开发识别各种条纹和云雾层缺陷的技术。用干涉仪检查抛光后用酸蚀刻的玻璃表面，不同类型的条纹给出不同的蚀刻轮廓特征。Cable 和 Hakim(1973)用这种技术获得了玻璃表面均匀度的定量标度。

## 1.6 参考文献


Abou el Azm, A.M.A., Moore, H. (1953), *J. Soc. Glass Tech. 37*, 129–154, 155–167, 168–181, 182–189, 190–210.

Afghan, M., Cable, M. (1980), *Proc. XIII Internat. Glass Congress*, Albuquerque. Amsterdam, New York, Oxford: North Holland, pp. 3–8.

Anon. (1791), *Encyclopédie Methodique*. Paris: C.J. Panckcoucke, Vol. 8.

Appen, A.A. (1949), *Proc. Acad. Sci. USSR 69*, 841–844.

Appen, A.A. (1954), *Silikattech. 5*, 11–12.

Appen, A.A. (1956), *Proc. IV Internat. Glass Congress*. Paris: Imprimerie Chaix, pp. 36–40.

Appen, A.A., Polyakova, L.B. (1938), *Stekol. Prom. 1 (7)*, 18–21.

Appen, A.A., Kozlovskaya, E.I., Gan, F.X. (1961), *J. Appl. Chem. USSR 34*, 975–981.

Aylward, N.H., Cable, M., Wang, S.S. (1986), *Proc. XIV Internat. Glass Congress*, New Delhi. Calcutta: Indian Ceramic Society. Vol. 2, pp. 280–287.

Babcock, C.L. (1977), *Silicate Glass Technology Methods*. New York/London/Sydney/Toronto: Wiley, Interscience.

Backman, R., Cable, M., Karlsson, K., Pennington, N.P. (1990), *Final Report EURAM Contract MA/1E/009/C; Glastech. Ber. 63K*, 460–469.

Bajorat, H., Weiss, W. (1965), *Glastech. Ber. 38*, 147–152.

Barton, J.L. (1989), *Glass Technol. 30*, 115–116.

Bastick, R.E. (1956), *Compte Rendu Symposium sur L'Affinage du Verre*. Paris: Union Scientifique Continentale du Verre, pp. 127–138.

Beilby, G.T. (1921), *Aggregation and Flow of Solids*. London: MacMillan.

Bezborodov, M.A. (1968), *Synthesis and Structure of Glasses* (in Russian). Minsk: Nauka i Tekhnika.

Bezborodov, M.A., Appen, A.A., Korsukhina, T.F., Chodikel, E.P., Shinke, G.A. (1933), *J. Soc. Glass Tech. 17*, 305–319.

Bilby, B.A., Eshelby, J.D., Kundu, A.K. (1975), *Tectonophys. 28*, 265–274.

Böllert, J., Griffel, H., Seidel, H.-G. (1987), *Glastech. Ber. 60*, 406–410.

Boffé, M., Letocart, G. (1962), *Glass Technol. 3*, 117–123.

Borel, E. (1958), *Fusion Électrique du Verre*. Neuchâtel: Paul Attinger.

Bosc D'Antic, P. (1789), *Oeuvres Paris 2 vols.*

Botvinkin, G.K. (1936), *New Work on the Physical Chemistry of Glass* (in Russian). Moscow and Leningrad.

Bottinga, Y., Weill, D.F. (1972), *Amer. J. Sci. 272*, 438–475.

Braginskii, K.I. (1973), *Glass and Ceramics 30*, 451–454.

Brill, R.H. (1965), *Proc. VII Internat. Glass Congress, Brussels*. Part 2, Paper No. 223, pp. 1–13.

Brown, S.C. (1979), *Benjamin Thomson, Count Rumford*. Cambridge, Mass.: MIT Press.

Burgman, J.A. (1970), *Glass Technol. 1*, 110–116.

Cable, M. (1958), *J. Soc. Glass Tech. 42*, 20–31.

Cable, M. (1960), *Glass Technol. 1*, 144–154.

Cable, M. (1978), in: *Borate Glasses: Structure Properties and Applications*: Pye, L.D., Fréchette, V.D., Kreidl, N.J. (Eds.). New York/London: Plenum Press, pp. 399–411.

Cable, M., Bower, C. (1965), *Glass Technol. 6*, 197–205.

Cable, M., Clarke, A.R., Haroon, M.A. (1969). *Glass Technol. 10*, 15–21.

Cable, M., Frade, J.R. (1987a), *J. Mater. Sci. 22*, 149–154.

Cable, M., Frade, J.R. (1987b), *J. Mater. Sci. 22*, 919–924.

Cable, M., Frade, J.R. (1987c), *J. Mater. Sci. 22*, 1894–1900.

Cable, M., Frade, J.R. (1987d), *Glastech. Ber. 60*, 355–362.

Cable, M., Frade, J.R. (1988), *Proc. Roy. Soc. Lond. A420*, 247–265.

Cable, M., Frade, J.R. (1991), submitted to *J. Amer. Ceram. Soc.*

Cable, M., Hakim, J. (1973), *Glass Technol. 14*, 90–100.

Cable, M., Haroon, M.A. (1970), *Glass Technol. 11*, 48–53.

Cable, M., Martlew, D. (1971), *Glass Technol. 12*, 142–147.

Cable, M., Martlew, D. (1984), *Glass Technol. 25*, 24–30; 139–144.

Cable, M., Martlew, D. (1985), *Glass Technol. 26*, 212–217.

Cable, M., Martlew, D. (1986), *Trans. J. Brit. Ceram. Soc. 85*, 95–100.

Cable, M., Naqvi, A.A. (1975), *Glass Technol. 16*, 2–11.

Cable, M., Siddiqui, M.Q. (1980), *Glass Technol. 21*, 193–198.

Cable, M., Smedley, J.W. (1987a), *Glass Technol. 28*, 94–98.

Cable, M., Smedley, J.W. (1987b), in: *Early Vitreous Materials*. Bimson, M., Freestone, I.C. (Eds.). London: British Museum Laboratory Occasional Papers No. 56, pp. 151–164.

Cable, M., Smedley, J.W. (1989), *Glass Technol. 30*, 39–46.

Cable, M., Swan, H.T. (1988), *Glass Technol. 29*, 144–149.

Cable, M., Walters, S.D. (1980), *Glass Technol. 21*, 279–283.

Carslaw, H.S., Jaeger, J.C. (1959), *The Conduction of Heat in Solids*. Oxford: Clarendon Press.

Carter, R.E. (1961a), *J. Chem. Phys. 34*, 2010–2015.

Carter, R.E. (1961b), *J. Chem. Phys. 35*, 1137–1138.

Cassidy, D.C., Gjostein, N.A. (1970), *J. Amer. Ce-*

*ram. Soc. 53*, 161–168.
Clayton, R., Algar, J. (1989), *The GEC Research Laboratories 1919–1984*. London: Peter Peregrinus.
Cobb, J. W. (1910), *J. Soc. Chem. Ind. 29*, 69–74, 250–259, 335–336, 399–404, 608–614, 799–802.
Compton, S. (1989), *The polishing of ophthalmic crown glass*. Ph. D. Thesis, University of Sheffield.
Cooper, A. R. (1966 a), *Glass Technol. 7*, 2–11.
Cooper, A. R. (1966 b), *Chem. Engng. Sci. 21*, 87–94.
Cox, R. G. (1969), *J. Fluid Mech. 37*, 601–623.
Daniels, M. (1973), *Glastech. Ber. 46*, 40–46.
Diderot, D., D'Alembert, J. (1765), *Encyclopédie ou Dictionnaire Raisonnée*. Paris, Neufchastel: Plates vol IV Glacerie: (1772) Ibid vol XVII Verrerie.
Douglas, R. W. (1938), *J. Soc. Glass Tech. 22*, 206–213; 259.
Douglas, R. W., Frank, S. (1972), *A History of Glassmaking*. Henley on Thames: G. T. Foulis.
Dumbaugh, W. H., Bocko, P. L., Fehlner, F. P. (1991), in: *High Performance Glasses:* Cable, M., Parker, J. M. (Eds.). Glasgow: Blackie.
Eshelby, J. D. (1957), *Proc. Roy. Soc. Lond. A 241*, 276–296.
Eshelby, J. D. (1959), *Proc. Roy. Soc. Lond. A 252*, 561–569.
Everett, J. D., Everett, A. (1902), *Jena Glass & its Scientific and Industrial Applications*. London: Macmillan.
Faraday, M. (1830), *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. 128*, 1–57.
Fletcher, W. W. (1963), *Glass Technol. 4*, 152–158.
Fraunhofer, J. (1817), Reprinted in (1866), *Bayer. Kunst und Gewerbeblatt* 1–19, 34–49.
Gardon, R. (1961), *J. Amer. Ceram. Soc. 44*, 305–312.
Gell, P. A. M. (1956), *J. Soc. Glass Tech. 40*, 482–494.
Genzel, L. (1953), *Glastech. Ber. 26*, 69–71.
Giegerich, W. (1960), *Glastech. Ber. 3*, 441–449.
Giegerich, W., Trier, W. (1964), *Glasmaschinen*. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer.
Ginstling, A. M., Brounshtein, V. I. (1950), *J. Appl. Chem. USSR* (Consultants Bureau Translation) *23*, 1327–1338.
Glicksman, L. R. (1968), *Glass Technol. 9*, 131–138.
Goerk, H. (1966), *Tazeni Plocheni Skla*. Prague: SNTL.
Greene, C. H., Davis, D. H. (1974), *Proc. X Internat. Glass Congress*, Kyoto. Tokyo: Ceramic Society of Japan, Part 3, pp. 59–62.
Greene, C. H., Gaffney, R. (1959), *J. Amer. Ceram. Soc. 42*, 271–272.
Greene, C. H., Kitano, I. (1959), *Glastech. Ber. 32 K, V*, 44–48.
Greene, C. H., Lee, H. A. (1965), *J. Amer. Ceram. Soc. 48*, 528–533.
Greene, C. H., Platts, D. R. (1969), *J. Amer. Ceram. Soc. 52*, 106–109.
Griffith, A. A. (1920), *Trans. Roy. Soc. Lond. A 221*, 163–198.
Guido, M., Henderson, J., Cable, M., Bayley, J., Biek, L. (1984), *Proc. Prehist. Soc. 50*, 245–254.
Hatakka, L. (1986), *Glass 63*, 449–450.
Hlaváč, J. (1983), *The Technology of Glass and Ceramics*. Amsterdam: Elsevier.
Hlaváč, J., Nademlynská, H. (1969), *Glass Technol. 10*, 54–58.
Hoover, H. C., Hoover, L. H. (1912), *De Re Metallica* (translation), London: Mining Magazine (1950) reprint, New York: Dover.
Hornyak, E. J., Weinberg, M. C. (1984), *Comm. Amer. Ceram. Soc. C 244–246*.
Hovestadt, H. (1900), *Jenaer Glas und seine Verwendung in Wissenschaft und Technik*. Jena: G. Fischer.
Howard, I. C., Brierley, P. (1976), *Int. J. Engng. Sci. 14*, 1151–1159.
Huff, N. T., Call, A. D. (1973), *J. Amer. Ceram. Soc. 56*, 55–57.
Huggins, M. L., Sun, K.-H. (1943), *J. Amer. Ceram. Soc. 26*, 4–11.
Humphrey, R. A. (1965), *Proc. VII Internat. Congress on Glass*, Brussels. Charleroi: INdV, Paper No. 77, pp. 1–8.
Hynd, W. C. (1984), in: *Glass Science and Technology, Vol. 2, Processing I*. Kreidl, N. J., Uhlmann, D. R. (Eds.). New York/London: Academic Press, Chap. 2.
Ito, T., Hosoi, T., Suganuma, M., Uno, T. (1954), *Res. Rept. Asahi Glass Co. 4*, 98–106.
Jack, H. R. S., Jacquest, J. T. (1958), *Symposium sur la Fusion du Verre*, Brussels. Charleroi: Union Scientifique du Verre, pp. 339–360.
Jander, W. (1927), *Z. anorg. allgem. Chem. 163*, 1–30.
Jebsen-Marwedel, H. (1936), *Glastechnische Fabrikationsfehler*, 1st ed. Berlin: Springer.
Jebsen-Marwedel, H. (1956), *Glastech. Ber. 30*, 122–129.
Joanni, E. (1989), *Homogenization of Laboratory Scale Glass Melts*, PhD. thesis, University of Sheffield.
Joanni, E., Smedley, J. W., Cable, M. (1989), *Proc. XV Internat. Glass Congress*, Leningrad. Leningrad: Nauka. Vol. 3a, 66–71.
Kausch, J. C. (1973), *Sprechsaal 106*, 401–408, 522–531, 627–630, 667–669.
Kiessling, B., Dressel, H. (1979), *Silikattech. 30*, 210–213.
Kirkbride, B. J., Williams, G. (1991), in: *High Performance Glasses*. Cable, M., Parker, J. M. (Eds.). Glasgow: Blackie.
Koucky, J., Matusek, M. (1984), *Glass Technol. 25*, 240–243.
Kreider, K. G., Cooper, A. R. (1967), *Glass Technol. 8*, 71–73.
Kröger, C., Fingas, G. (1933), *Z. anorg. allgem. Chem. 213*, 482–483.
Kröger, C. (1948), *Glastech. Ber. 22*, 86–93.
Kröger, C. (1953), *Glastech. Ber. 26*, 202–214.
Kröger, C., Eligehausen, H. (1959), *Glastech. Ber. 32*, 362–372.
Kröger, C., Marwan, F. (1955), *Glastech. Ber. 28*, 51–57; 89–98.
Kröger, C., Marwan, F. (1956), *Glastech. Ber. 29*, 257–289.
Kröger, C., Marwan, F. (1957), *Glastech. Ber. 30*,

222–229.
Kröger, C., Vogel, E. (1955), *Glastech. Ber. 28*, 426–437; 468–474.
Kröger, C., Ziegler, G. (1952), *Glastech. Ber. 25*, 307–324.
Kröger, C., Ziegler, G. (1953), *Glastech. Ber. 26*, 346–353.
Kröger, C., Ziegler, G. (1954), *Glastech. Ber. 27*, 199–212.
Kröger, C., Janetzko, W., Kreitlow, G. (1958), *Glastech. Ber. 31*, 221–228.
Kunckel, J. (1679), *Ars Vitraria Experimentalis*, 1st ed. Frankfurt, Leipzig: Johann Bielcke.
Lakatos, T., Johansson, L.-G., Simmingsköld, B. (1972a), *Glass Technol. 13*, 88–95.
Lakatos, T., Johansson, L.-G., Simmingsköld, B. (1972b), *Glastekn. Tidskr. 27*, 25–28.
Lakatos, T., Johansson, L.-G., Simmingsköld, B. (1972c), *Glastekn. Tidskr. 27*, 77–80.
Lakatos, T., Johansson, L.-G., Simmingsköld, B. (1973), *Glastekn. Tidskr. 28*, 69–73.
Lakatos, T., Johansson, L.-G., Simmingsköld, B. (1974), *Glastekn. Tidskr. 29*, 43–47.
Lakatos, T., Johansson, L.-G., Simmingsköld, B. (1975), *Glastekn. Tidskr. 30*, 7–8.
Lakatos, T., Johansson, L.-G., Simmingsköld, B. (1976a); *Glastekn. Tidskr. 31*, 31–35.
Lakatos, T., Johansson, L.-G., Simmingsköld, B. (1976b), *Glastekn. Tidskr. 31*, 51–54.
Lakatos, T., Johansson, L.-G., Simmingsköld, B. (1977), *Glastekn. Tidskr. 32*, 31–35.
Lakatos, T., Johansson, L.-G., Simmingsköld, B. (1978), *Glastekn. Tidskr. 33*, 55–59.
Lakatos, T., Johansson, L.-G., Simmingsköld, B. (1979), *Glastekn. Tidskr. 34*, 9–10.
Lakatos, T., Johansson, L.-G., Simmingsköld, B. (1981), *Glastekn. Tidskr. 36*, 51–55.
Lamb, H. (1945), *Hydrodynamics 6th. ed.* New York: Dover, pp. 623–628.
Lemaire, E. (1965), *Proc. VII Internat. Congress on Glass*, Brussels. Vol. 2, Paper No. 223, 1–10.
Levich, V. I. (1962), *Physicochemical Hydrodynamics*. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall.
Loewenstein, K. L. (1983), *The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres, 2nd ed.* Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier.
Löffler, J. (1954), *Glastech. Ber. 27*, 381–392.
Löffler, J. (1957), *Glastech. Ber. 30*, 457–463.
Löffler, J. (1964), *Glastech. Ber. 37*, 548–553.
Manring, W. H., Bauer, W. C. (1964), *Glass Ind. 45*, 413–416; 449–451.
Manring, W. H., Hopkins, E. W. (1958), *Glass Ind. 39*, 139–142; 170.
Maskill, W., Ferguson, D. (1950), *J. Soc. Glass Tech. 34*, NR 115–121.
Maurer, E., Bischoff, W. (1930), *Stahl und Eisen 55*, 477–484.
Mazurin, O. V., Strel'tsina, M. V., Shvaiko-Shvaikovskaya, T. P. (1973–1981), *Properties of Glass and Glass-forming Melts* (in Russian), Six vols. Leningrad: Nauka.
McGraw, D. A. (1961), *J. Amer. Ceram. Soc. 44*, 353–363.
McKelvey, J. M. (1962), *Polymer Processing*. New York: John Wiley.
McMillan, P. W. (1979), *Glass Ceramics, 2nd ed.* London, New York, San Francisco: Academic Press.
Merret, C. (1662), *The Art of Glass*. London: printed by A. W. for Octavian Pulleyn.
Mohr, W. D. (1960), in: *Processing of Thermoplastic Materials*. Bernhard, E. C. (Ed.). New York: Reinhold, Chap 3.
Moody, B. E. (1988), *Glass Technol. 29*, 198–210.
Moody, B. E. (1989), *Glass Technol. 30*, 191–192.
Moore, J., Sharp, E. E. (1958), *J. Amer. Ceram. Soc. 41*, 461–463.
Morrell, J., Thackray, A. (1981), *Gentlemen of Science*. Oxford: Clarendon Press.
Mulfinger, H. O. (1974), *Glastekn. Tidskr. 29*, 81–95.
Mulfinger, H. O. (1976), *Glastech. Ber. 49*, 232–245.
Müller, F., Lim, S.-K., Gebhardt, F., Küstner, D. (1989), *Glastech. Ber. 62*, 369–376.
Mullins (1959), *J. Appl. Phys. 30*, 77–83.
Němec, L. (1974), *Glass Technol. 15*, 153–161.
Němec, L. (1977a), *Proc. XI Internat. Glass Congress, Prague*. Praha: ČVTS, Vol. 4, 155–165.
Němec, L. (1977b), *J. Amer. Ceram. Soc. 69*, 436–440.
Němec, L. (1980), *Glass Technol. 21*, 139–144.
Neri, A. (1612), *L'Arte Vetraria*. Firenze: nella Stampa de'Giunti.
Newton, I. (1704), *Optics*. London: (Reprint (1952) New York: Dover).
Newton, R. G. (1985), *Glass Technol. 26*, 93–103.
Okhotin, M. V. (1954), *Steklo Keram. 11 (1)*, 7–11.
Onorato, P. I. K., Weinberg, M. C., Uhlmann, D. R. (1981), *J. Amer. Geram. Soc. 64*, 676–682.
Parker, J. M. (1989), *Ann. Rev. Mater. Sci. 19*, 21–41.
Pilkington, L. A. B. (1969), *Proc. Roy. Soc. Lond. A 314*, 1–25.
Poole, J. P. (1963), *Glass Technol. 4*, 143–152.
Potts, J. C. (1939), *J. Soc. Glass Tech. 23*, 129–150.
Potts, J. C. (1941), *J. Amer. Ceram. Soc. 24*, 43–50.
Potts, J. C., Brookover, G., Burch, O. G. (1944), *J. Amer. Ceram. Soc. 27*, 225–231.
Preston, F. W. (1921–1922), *Trans. Opt. Soc. Amer. 23*, 141.
Preston, F. W. (1930), *J. Soc. Glass Tech. 14*, 127–132.
Preston, E., Turner, W. E. S. (1940), *J. Soc. Glass Tech. 24*, 124–138.
Proctor, B. (1962), *Phys. Chem. Glasses 3*, 7–27.
Pugh, A. C. P. (1968), *Glastekn. Tidskr. 23*, 95–104.
Ratcliffe, E. H. (1963), *Glass Technol. 4*, 113–128.
Reinhardt, H. P. (1965), *Proc. VII Internat. Congress on Glass*, Brussels. Charleroi: Institut Nationale du Verre. Vol. 1, Paper No. 73, 1–10.
Rhiel, F. F. (1976), *Glastech. Ber. 49*, 217–226.
Richet, P. (1987), *Chem. Geol. 62*, 111–124.
Roeder, E., Egel-Hess, W. (1987), *Glastech. Ber. 60*, 177–181.
Rosenkrands, B., Simmingsköld, B. (1962), *Glass Technol. 3*, 46–51.
Russ, A. (1928), *Sprechsaal 61*, 887–891; 907–913.

Sadeghi, J. J. (1980), Ph. D. Thesis, University of Sheffield.
Schmid, W., Hertel, H. (1968), *Glastech. Ber. 41*, 395–408.
Scholze, H. (1977), *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*, 2nd ed. Berlin, Heidelberg, New York: Springer.
Schuster, A. (1903), *Phil. Mag. Series 65*, 243–257.
Scriven, L. E. (1959), *Chem. Engng. Sci. 10*, 1–13.
Sharp, D. E., Ginther, L. B. (1951), *J. Amer. Ceram. Soc. 34*, 260–271.
Shaw, H. R. (1972), *Amer. J. Sci. 272*, 870–893.
Sheckler, C. A., Dinger, D. R. (1990), *J. Amer. Ceram. Soc. 73*, 24–30.
Sibilia, V. E. (1939), *J. Soc. Glass Tech. 23*, 292–307.
Silverman, A. (1939); *J. Amer. Ceram. Soc. 22*, 378–384.
Simpson, W., Myers, D. (1978), *Glass Technol. 19*, 82–84.
Slavyanskii, V. T. (1957), *Gases in Glass* (in Russian). Moscow: Gos. Izdat. Oboronoi Prom., pp. 87–115.
Solinov, F. G., Pankova, N. A. (1965), *Proc. VII Internat. Glass Congress*, Brussels. Charleroi: Institut Nationale du Verre. Paper No. 341, pp. 1–11.
Staněk, J. (1977), *Electric Melting of Glass*. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier.
Stein, G. (1958), in: Günther, R., *Glass Tank Furnaces* (English translation). Sheffield: Society of Glass Technology.
Stokes, G. G. (1871), *Brit. Assoc. Reports 41*, 38–44.
Swift, H. R. (1947), *J. Amer. Ceram. Soc. 30*, 170–174.
Taylor, G. I. (1934), *Proc. Roy. Soc. Lond. A 146*, 501–523.
Thomas, W. F. (1960), *Phys. Chem. Glasses 1*, 4–18.
Thomson, E. (1922), *J. Opt. Soc. Amer. 6*, 843–847.
Tober, H. (1990 a), *Glastech. Ber. 63*, 78–84.
Tober, H. (1990 b), *Glastech. Ber. 63*, 172–182.
Trier, W. (1955), *Glastech. Ber. 28*, 336–351.
Trier, W. (1984), *Glasschmelzöfen*. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer.
Turkdogan, E. T. (1983), *Physicochemical Properties of Molten Slags and Glasses*. London: Metals Society.
Turnbull, D., Cohen, M. (1960), in: *Modern Aspects of the Vitreous State, Vol. 1*. Mackenzie, J. D. (Ed.). London: Butterworth, pp. 38–62.
Turner, W. E. S. (1962), *Glass Technol. 3*, 201–213.
Vacek, M., Kopáčková, J. (1977), *Proc. XI Internat. Glass Congress*, Prague. Praha: ČVTS, Vol. 5, pp. 253–263.
Valensi, G. (1935), *C. R. Acad. Sci. Paris, 201*, 602–604.
Valensi, G. (1936), *C. R. Acnd. Sci. Paris, 202*, 309–312.
Valensi, G. (1950), *J. Chim. Phys. 47*, 489–505.
Vernon Harcourt, W. (1844), *Brit. Assoc. Reports 14*, 82–85.
Volf, M. B. (1961), *Technical Glasses*. London: Pitman.
Walther, A., Eller, J., Dörr, E. (1953), *Glastech. Ber. 26*, 133–146.
Westerlund, T., Hatakka, L., Karlsson, K. (1983), *J. Amer. Ceram. Soc. 6*, 574 579.
West-Oram, F. G. (1979), *Glass Technol. 20*, 222–245.
Wiedmann, K. (1954), *Glastech. Ber. 27*, 33–40.
Wilburn, F. W., Thomasson, C. V. (1958), *J. Soc. Glass Tech. 42*, 158–175.
Wilburn, F. W., Thomasson, C. V. (1960), *Phys. Chem. Glasses 1*, 52–69.
Wilburn, F. W., Metcalf, S. A., Warburton, R. S. (1965), *Glass Technol. 6*, 107 114.
Winkelmann, A., Schott, O. (1894), *Ann. Phys. Chem. 51*, 697–714, 730–746.
Yamauchi, H. (1977), *Proc. XI Internat. Glass Congress*, Prague. Praha: ČVTS, Vol. 5, 147–158.
Zachariasen, W. H. (1932), *J. Amer. Chem. Soc. 54*, 3841–3851.
Zeng, R. J., Cable, M., Harris, E. A. (1989), *Supercond. Sci. Technol. 2*, 47–51.

## 一般阅读资料

Babcock, G. L. (1977), *Silicate Glass Technology Methods*. New York: Wiley.
Douglas, R. W., Franck, S. (1972), *A History of Glassmaking*. London: Foulis Co.
Giegerich, W., Trier, W. (1964), *Glasmaschinen*. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer.
Hlavac, J. (1983), *The Technology of Glass and Ceramics*. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier.
Morey, G. W. (1954), *The Properties of Glass*, 2nd ed. New York: Reinhold.
Rawson, H. (1967), *Inorganic Glass Forming Systems*. London, New York: Academic Press.
Rawson, H. (1980), *Properties and Applications of Glass*. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier.
Shand, E. B. (1958), *Glass Engineering Handbook*. New York: McGraw.
Scholze, H. (1977), *Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften*, 2nd ed. Berlin, Heidelberg, New York: Springer.
Tooley, F. V. (Ed.) (1961), *Handbook of Glass Manufacture*, Vol. I and II, 2nd ed. New York: Ogden.
Uhlmann, D. R., Kreidl, N. J. (1984), *Glass Science and Technology*, Vol. 2, Processing, I. New York: Academic Press.
Zarzycki, J. (1991), *Glasses and the Vitreous State*. Cambridge: Cambridge Univ. Press.

# 2 获得玻璃和无定形材料的特殊方法

**Jerzy Zarzycki**
Laboratory of Science of Vitreous Materials,
University of Montpellier, Montpellier, France
(侯立松 胡东年 译 侯立松 校)

## 目 录

## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $C$ | 临界点 |
| $D$ | 分数维 |
| $E$ | 杨氏模量 |
| $K_{IC}$ | 临界应力集中系数 |
| $p$ | 压力 |
| $r$ | 孔半径 |
| $T/T_{gel}$ | 约化时间 |
| $\Gamma$ | 断裂表面能 |
| $\gamma$ | 比表面能 |
| $\eta$ | 黏度 |
| $\nu$ | 泊松系数 |
| CVD | 化学气相沉积 |
| DCCA | 控制干燥化学添加剂 |
| HSE | 超临界溶剂抽出 |
| ICF | 惯性约束聚变 |
| NMR | 核磁共振 |
| rf | 射频 |
| SAXS | 小角度 X 射线散射 |
| TTT | 时间 温度-转变 |

· p. 94 ·

# 2.1 引 言

### 2.1.1 玻璃和无定形材料

现在认为,玻璃实际上是一种非晶态材料。其生产过程是将二氧化硅(石英沙)与钠和钙的氧化物(以碳酸盐形式引入)一起熔化,并将所得的熔体以足够快的速率冷却,然后成形为不同的形状:平板,器皿和纤维等。钠和钙的氧化物起助熔剂作用以降低熔化温度,避免结晶。这种古典玻璃工艺在前一章已作了介绍。

历经若干世纪的发展,玻璃制造已成为一个重要工业领域。欧洲共同体和美国的玻璃年产量大致相等,约为 1800 万吨。众所周知,除二氧化硅和硅酸盐外,有些物质也能以非晶态存在。Tamman 于 1933 年提出了"物质的玻璃态"概念描述这种情况。玻璃常常被简单地说成是非晶态材料,这个定义显然太过宽泛,因为它包含了那些虽然都是非晶态却具有不同性质的物质(例如凝胶),况且,液体急冷并不是获得非晶态固体的惟一途径。因此,更恰当地说,玻璃只能指那些表现出玻璃转变现象的非晶态固体,除此而外的其它非晶态固体可以称为无定形材料(Zarzycki,1982a)。

然而,这种分类方法尚未被普遍接受。"无定形(amorphous)"和"非晶态(non-crystalline)"常被视为同义词。例如,Ellot(1990)把玻璃定义为能发生玻璃转变的无定形固体。

### 2.1.2 "新玻璃"概念

非晶体固体、玻璃和无定形材料在现代技术中都起着越来越重要的作用。普通玻璃是当代经济建设中不可缺少的材料,在建筑、运输、照明、环境调节等方面被广泛应用。除此之外,还有大量的玻璃和无定形材料已进入越来越尖端的应用领域,如光学,电子学,光电子学,生物技术等。在这种情况下,"新玻璃"概念逐渐形成,它包含传统玻璃之外的那些玻璃材料。日本有关专家估计这些玻璃的市场在 1987 年达 10 亿美元,到 21 世纪初可达 170 亿美元。

应当指出,在许多情况下,生产这些新玻璃的方法与传统玻璃技术大不一样。生产这些材料的并不是传统的玻璃公司而是一些电子设备公司或化学公司。这些玻璃大部分是高技术材料,它们的产量往往是以吨计而不是像传统玻璃那样以百万吨计。

本章的目的是介绍生产玻璃和无定形材料的非常规方法,其中一些方法只具有学术价值或仍然处于实验室阶段,另一些方法则已经获得工业价值。Secrist 和 Mackinzie (1964),Scherer 和 Sehultz(1983)都曾对此作过评述。

本章将对用软化学方法由某些前驱体制取玻璃给予特别的重视,因为近年来它获得了特别迅速的发展。

· p. 95 ·

### 2.1.3 获得非晶态固体的不同途径

为获得玻璃或无定形固体,要么是将液体或气体的无序状态在环境温度下保存下来,要么是破坏晶体的有序结构(无定形化)。通过适当的化学反应也能获得无序结构,其中有

些化学反应需要外场辅助(电势场或化学势场)。

下面是一些常用的方法：

- 熔体急冷
- 气相急冷
- 晶态面体的无序化(非熔化法)
- 互扩散和烧结
- 电解
- 热解
- 溶液化学反应

## 2.2 熔体急冷技术

### 2.2.1 非常规熔化

将由一种或几种晶体物质熔化所得的熔体急冷是获得玻璃的常规方法。当降温速率足够快面能避开结晶时,熔体的无序状态在固体中得以保持(见第3,4章)。在古典玻璃工艺中,当使用 $SiO_2$ 或 $B_2O_3$ 这些玻璃形成体时,空气急冷就足够了,通过优化玻璃成分避免结晶(失透)发生。

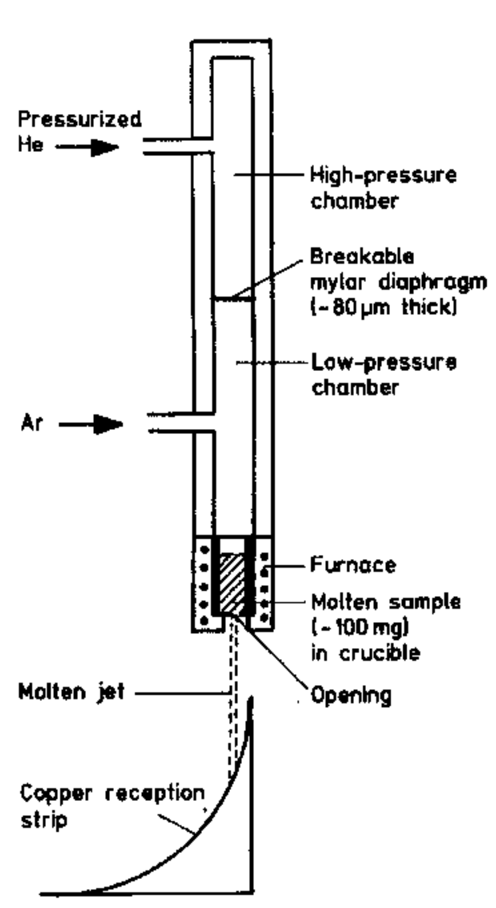



图 2-1 Duwez 型急冷装置示意图

在空气中就可能制得氧化物玻璃熔体,但有时有必要控制氧化-还原条件(见第1章)。对于硫族化合物玻璃来说(见第7章)熔化时隔绝氧气是必要的,须在惰性气氛中熔化。通常是封在安瓿中进行。对金属玻璃而言,控制气氛也是必要的(见第9章)。卤化物玻璃(见第8章)熔体是在含有 HF 气体的气氛中将相应的氧化物氟化而得。

高压熔化实际上很少应用。Datta 等(1964)曾在1kbar的压力下制造 $K_2CO_3$-$MgCO_3$ 玻璃以及包含 Mn,Pb 或 Ca 碳酸盐的玻璃。Roy 等(1964)应用高达10kbar压力的 Ar,$H_2O$ 或 $CO_2$ 气氛制造了超高含量溶解气体(高达25mol%的 $H_2O$ 和4mol%的 Ar)的玻璃。

在空气中急冷属普通冷却速率。在液体(水,水银或液氮)中急冷属强烈急冷,可获得更高的冷却速率。但是急冷速率(高达 $10^2$℃/s)实际上很快就会受到在玻璃-液体界面形成的绝缘气层的限制,称为暖化效应。

### 2.2.2 超快急冷

为达到更高的冷却速率,有必要让熔体与一

种具有高热导率的固体接触，一般使用铜等金属(见本丛书第 15 卷第 2 章)。急速冷却技术(splat-cooling)(Duwez 等，1960)是使用压力冲击波将熔体滴抛向弯曲的铜板(图 2-1)，由于高速导热冷却($10^5$ -$10^9$℃/s)，因此所形成的玻璃是数微米厚的薄片。Ruhl(1967)指出，熔体与固体金属相接触的好坏程度决定了有效冷却速率。

• p. 96 •

图 2-2 为 Pietrokowsky(1963)设计的另一种急速冷却装置，熔体液滴从坩埚中被挤出下落至两块金属平板之间，由液滴通过光电池进行电子触发使其中一块平板快速向另一块静止平板运动对液滴施压。这种装置的优点是制成的玻璃薄片厚度均匀，没有气孔(Duwez 方法产生气孔)，但急冷速度稍慢($10^5$℃/s)。Bletry(1973)对急速冷却方法的极限冷却速率进行了计算，Krepski 等(1975)和 Veltri(1979)开发了用激光作熔融热源的新型急速冷却装置。

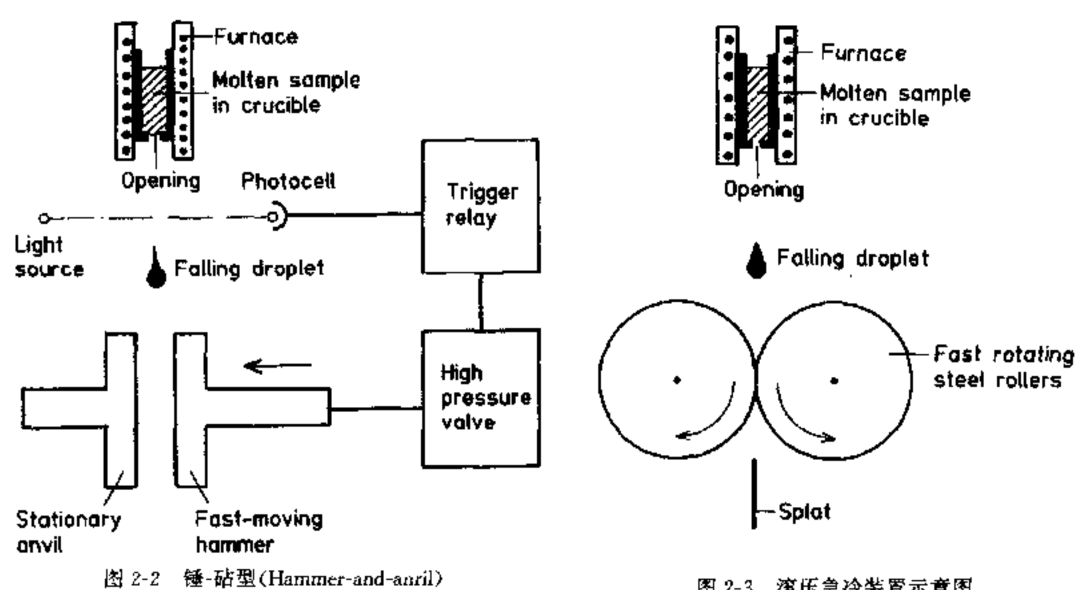



图 2-2 锤-砧型(Hammer-and-anril)急冷装置示意图

图 2-3 液压急冷装置示意图

• p. 97 •

Zarzycki 和 Naudin(1967)让熔体液滴在两个快速旋转的滚轮间冷却(图 2-3)，制得 $B_2O_3$-PbO-$Al_2O_3$ 玻璃薄片进行非混合动力学研究。Chen 和 Miller(1970，1976)发展了一种类似装置用于制取金属玻璃。Suzuki 和 Anthony(1974)用这种装置研究了多种高温氧化物二元体系，其中一些能形成玻璃。

用上述这几种装置只能制得用于实验室中进行结构研究的小样品。Chen 和 Miller(1976)的装置，使用了以 300 -1800rpm 速度旋转的 Cu-Be 金属滚轮，打开了一条获取连续带状金属玻璃的途径。熔体流撞

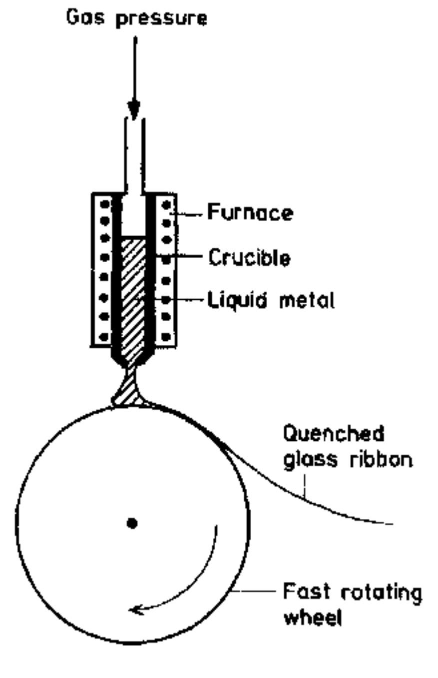



图 2-4 熔体旋转急冷装置示意图

击滚轮的花托状凸表面内侧，急冷得到的玻璃带在离心力作用下从滚轮上脱落。用此方法已制得 0.5mm 宽，20μm 厚，长达 100mm 的玻璃带。

进一步改进这一技术，可以在旋转滚轮的外侧将熔体急冷（图 2-4），急冷速率为 $10^6$—$10^8$K/s，可将熔体展开成连续膜的形式。用现在的装置可制出宽度达几十厘米的玻璃带，对此重要的工业技术，本卷第 9 章将作更详尽的介绍。Anantharaman 和 Suryanarayana(1971)，Jones(1972)以及 Jones 和 Suryanarayana(1973)分别对急速冷却技术作过综合评述。另一类急速冷却技术是激光膜层熔融，该技术使用 $CO_2$ 激光扫描试样的表面所产生的熔体层在与基底密切接触的情况下迅速固化形成玻璃态膜层（联合技术研究中心，1976）。为了加速热交换作用，急速冷却技术中制成的片或带要薄，也可把熔体分成尺寸足够小的液滴以便通过热辐射获得高冷却速率。在激光旋转熔化方法中（Topol 等，1973），以 8000—30000rpm 的速率旋转棒状靶可以得到小尺寸的液滴，靶的末端用 $CO_2$ 激光加热（图 2-5）。估计 500μm 的小液滴的冷却速率为 4000℃/s。用此法获得了多种高温氧化物及其混合物（$Al_2O_3$，$Ga_2O_3$，$La_2O_3$，$Nb_2O_3$，$Ti_2O_5$ 等）的部分非晶状态。在空间实验室和航天飞机中微重力条件下也对融制玻璃进行过实验研究。

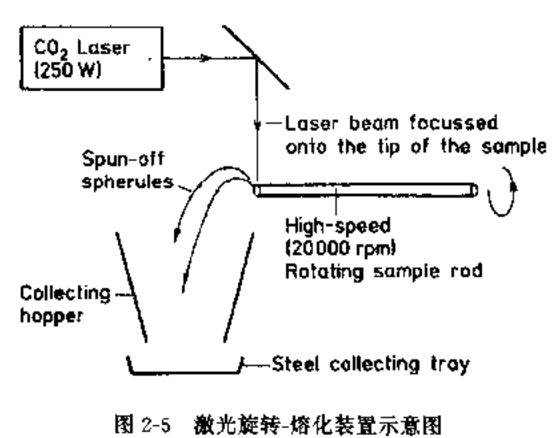



图 2-5 激光旋转-熔化装置示意图

• p. 98 •

## 2.3 气相急冷技术

将一种或几种组分在气相中沉积到基底上也能得到非晶态固体，气相物质是通过加热适当的化合物得到的。无化学反应介入称为非反应沉积，有化学反应介入则称为反应沉积。

这种方法一般用来制取电子学和光学应用的薄膜。面反应沉积方法还可用于制造用熔体沉积法不易得到的块状玻璃或超纯材料（例如用于拉制光纤的玻璃预制体）。

### 2.3.1 蒸发

蒸发法使物质在真空下气化后凝聚在试样上（图 2-6）。按照使物质气化的加热方法不同可有各种各样的技术：电阻加热、电于束加热或高频加热。基础真空的残余压力为 $10^{-4}$—$10^{-7}$Torr[1]，被沉积物质的气相压力

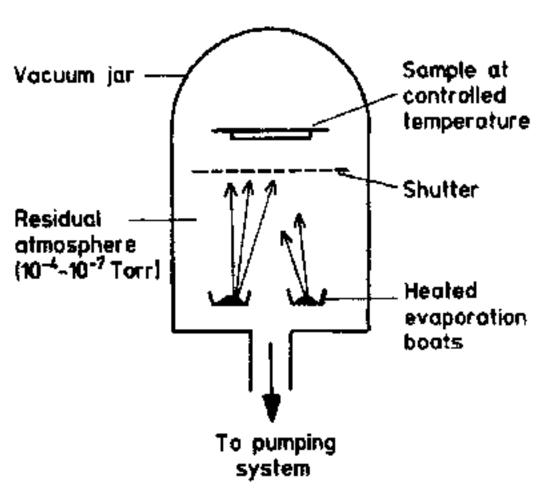



图 2-6 热蒸发装置示意图

1) 1Torr＝1.33322×$10^2$ Pa。——译者注

保持在 $10^{-2}$Torr 以下。单金属较易用此法蒸发。对于多组分系统来说往往要用几个分离的蒸发源或用易于以“闪蒸法”进行快速沉积的金属合金作蒸发源。氧化物的分解可能会带来困难(例如蒸发 $SiO_2$ 时形成 SiO)。

### 2.3.2 溅射

· p.99 ·

溅射法将待涂层的基底和固体溅射源同处于一个低压气氛(一般用 Ar)的密闭溅射室内(图 2-7),用一个几千伏特的直流高压引起辉光放电,基底作为阳极。辉光放电产生的 $Ar^+$ 离子在电场作用下飞向阴极,从阴极中溅射出原子。这些原子的一部分凝聚在试样表面形成一层均匀的非晶态薄膜,其组成与溅射源相近(关于溅射的物理过程参见 Townsenel 等 1976 的专著)。

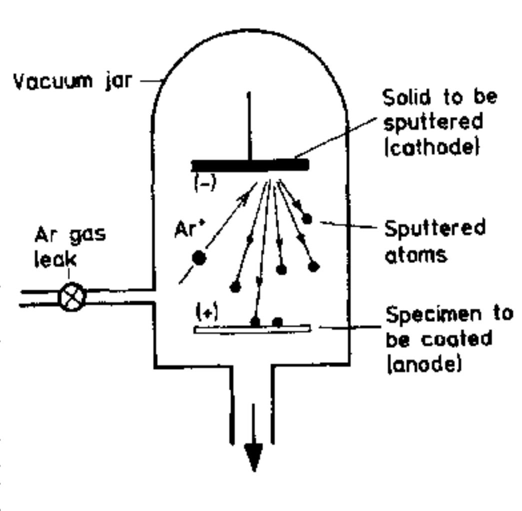



图 2-7 溅射涂层装置示意图

此法可沉积单质金属或合金,并被广泛应用于电子学和光学领域。连续溅射装置用来在玻璃板上镀制金属或氧化物膜层,用于建筑物的采光控制。在工业生产装置中还使用交流电场和磁场(称为磁控溅射)增长离子的路程从而提高它们相互碰撞几率以便得到更好的溅射效率。用此法沉积薄膜的一个标准工作是 Holland(1956)进行的。

### 2.3.3 反应沉积

在反应沉积方法中,通过提供足够的激活能引发气相化学反应,该激活能可为热能或射频辉光放电的电能。必须对非均相和均相过程加以区别,例如,可以通过 $SiCl_4$ 蒸气均相或非均相氧化和硅片表面氧化制取 $SiO_2$ 玻璃。

在反应溅射方法中,如果 Ar 气中含有 $O_2$ 气或 $N_2$ 气,形成的溅射膜将会是阴极金属的氧化物或氮化物。如果使用 Si 阴极,则将得到 $SiO_2$ 或 $Si_3N_4$ 薄膜。这类反应溅射沉积方法在电子工业中极为重要,例如使用玻璃薄膜层包覆集成电路和用介电薄膜作为有源或无源元件。那些用直接方法不可能制得薄膜的系统也常能运用此类技术制得无定形薄膜。关于这些应用,参见 Amick 等(1977)和 Pliskin 等(1967)的评述。

化学气相沉积法(CVD)是利用非均相化学反应将金属有机化合物和金属氧化物气相沉积到加热的固体基底上。例如,$SiH_4$,$PH_3$ 和 $O_2$,或 $SiCl_4$,$POCl_3$ 和 $O_2$ 这些混合气体流过温度在 1000℃以下的 Si 表面,以小于 1μm/min 的速率生成 $SiO_2$-$P_2O_5$ 玻璃。

在这方面已做过的大多数工作是关于 $SiO_2$,$Si_3N_4$,$SiO_2$-$P_2O_5$,$SiO_2$-$B_2O_3$ 和 $Al_2O_3$ 的,既有低温(450℃)CVD 法也有高温(850℃)CVD 法。辉光放电等离子体(射频或微波)法是一种低温(310℃)方法,用于制取硫族化合物玻璃薄膜和 $Si_xN_yH_z$ 薄膜。详见 Kern 和 Rosler(1977)的论述。

用气相沉积技术制取高纯度高品质的大块玻璃是通过金属卤化物气体混合物的热激

发均相氧化反应。通常使用金属卤化物($SiCl_4$,$GeCl_4$,$TiCl_4$,$BCl_3$,$POCl_3$)和 $SiH_4$ 以及金属有机化合物[例如$(CH_4)_3B$]作为起始原料，在1500℃以上，均相氧化反应占优势。在没有催化表面参与的情况下，生成微细分散的玻璃颗粒材料，称为"烟灰"(soot)。$SiCl_4$ 和 $O_2$ 的混合气体通过甲烷-氧火焰喷灯，发生如下反应：

$$SiCl_4+O_2\rightarrow SiO_2+2Cl_2 \tag{2-1}$$

形成的"烟灰"具有很高的比表面($\approx 20m^2/g$)，是烧结的强驱动力(见第3章)。

· p. 100 ·

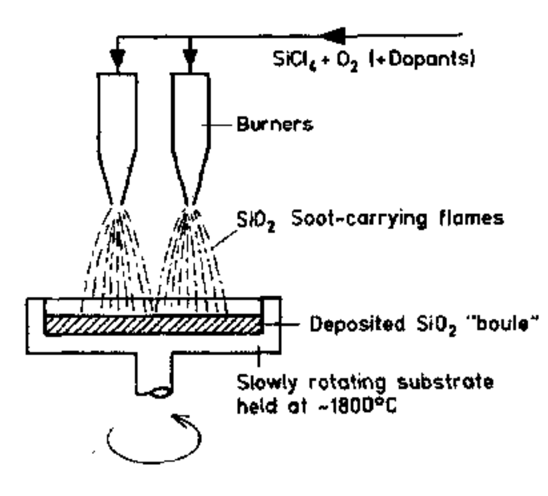



图2-8 制造块体 $SiO_2$ 玻璃的火焰氧化法示意图

将"烟灰"集中在加热至足够高温度(对 $SiO_2$，$\approx$1800℃)的靶上便可烧结成无气泡玻璃(图2-8)。用此法可制得尺寸很大的 $SiO_2$ 玻璃块(500kg以上)，玻璃可以是纯 $SiO_2$ 也可以含有添加物($TiO_2$,$Al_2O_3$,$B_2O_3$)，参见 Dalton 和 Nordberg(1941)，以及 Nordberg(1943)的论著。

降低"烟灰"沉积温度至1500℃以下有利于保持易挥发组分(例如 $B_2O_3$)，这样将形成多孔 $SiO_2$，然后在更高的温度下烧结(Schulz，1975)。基于这一原理的沉积方法用于制备玻璃纤维的预制体，本卷第16章将介绍此项重要技术。

## 2.4 固态方法

不经过熔化也可以从晶体获得非晶态固体。下面介绍几种通过破坏规则晶体格子制备非晶态固体的方法。

### 2.4.1 辐照损伤

高能粒子与晶体中原子碰撞形成晶格缺陷是一种积累效应，最终可以形成非晶态固体。快中子的碰撞几率较低，但每一次碰撞都能产生大量的晶格缺陷。带电粒子碰撞几率较高，但所能形成的位错较少。粒子的动能传给临近原子便形成"热刺"(thermal spike)，在 $10^{-10}$—$10^{-11}$s时间内温度达到数千K，使 $10^4$ 个原子的区域内局部熔融，接着发生超快急冷。许多陶瓷材料受到剂量约为 $3\times10^{20}$ 中子/$cm^2$ 的照射会变成无定形态(Wullaert，1964。见第9章第9.2.5节)。

Primak(1958)的经典工作表明，石英和方石英受辐照时逐渐无定形化，性质向 $SiO_2$ 玻璃变化。放射性材料，例如复合氧化铀矿物，受到自身放射性辐照而失序，即蜕晶化(Primak 和 Bohmann，1962)。

离子注入可改变材料表面层的结构，本书第6章和第9章给出了一些结果。与辐照效应引起的无定形化至今尚未在玻璃工艺中开发应用相反，离子注入技术最近已被用来对氧化物玻璃表面进行改性(见第6章)。

### 2.4.2 强冲击波作用

爆炸产生的数十万巴强冲击波可使晶体无定形化。虽然晶体的外形保持未变，内部也没有物质的流动，但晶体格子受到破坏形成玻璃。这种玻璃称为 *diaplectic* 或 *thetomorphic*。

陨石的冲击亦能形成非晶材料(Chao，1967)。已发现月球表面覆盖有一层玻璃态材料。与月球探险有关的玻璃研究(Apollo 研究计划)之目的在于确定这些玻璃态材料是由火山喷发引起的还是由连续不断的陨石冲击形成的(Pye 等，1984)。

• p. 101 •

De Carli 和 Jamieson(1959)首次在实验室中制得 *diaplectic* 玻璃，他们用压力 350kbar[1]以上的冲击波使 $SiO_2$ 无定形化。Milton 和 De Carli(1963)用压力高达 800kbar 的冲击波制得 *diaplectic* 斜长石($NaAlSi_3O_8$-$CaAl_2Si_2O_8$)玻璃，请参见 Stoffler(1972、1974)的综述文章。

实验室中以爆炸获得冲击波。爆炸中，抛射体(击板)撞击在试样上，产生压力为数百 kbar、持续时间仅几微秒的压力脉冲(图 2-9)。Wackerle(1962)，Gihbons 和 Ahrens(1971)给出了计算所生压力和温度的方法。自然界中(如陨石冲击)所产生的冲击波压力往往高得多，达数兆巴，可引起样品的部分或全部熔化甚至挥发。

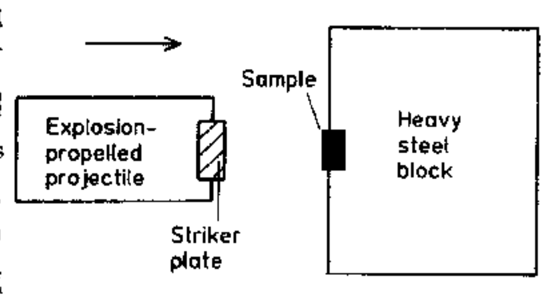



图 2-9 冲击波无定形化装置示意图

利用冲击波实现非晶化的实际应用至今尚少。Schott 玻璃厂获得了一个用超声波制取高折射率氧化物玻璃($B_2O_3$-$La_2O_3$-$ThO_2$-$Nb_2O_5$-$Ta_2O_5$)和氟化物玻璃($CaF_2$-$SrF_2$-$LaF_3$-$AlF_3$-$NaPO_3$)的专利(Schott，1968)，所使用的压力为 5－10kbar。这种氧化物玻璃不能用常规的熔化法制得，氟化物玻璃的折射率则高于熔化法制取的产品。

冲击波方法的另一个重要应用在金属玻璃领域，将金属玻璃颗粒进行爆炸压缩成形为均匀的圆柱或圆盘，由 Cline 和 Hopper(1979)首次报道。这些块体金属玻璃用烧结法制造时会发生结晶，但用冲击波法处理则能保持材料的无定形特征。日本正在开发玻璃粉末的动态冲击压缩和玻璃带的超声焊接技术(Makino，1985)。更详细的介绍可参见 Matsumono(1986)，Negishi 等(1985)，Toda 等(1985)，以及 Aoki 等(1986)的论文。

### 2.4.3 缓慢机械作用

在长时间的机械研磨情况下，由于剪切力的作用使晶体有序性逐渐破坏而形成非晶态固体。机械力引起的合金化过程用于制取多种金属玻璃(可参见第 9 章第 9.2.7 节和第 15 卷第 5 章第 5.6.3 节)。

1) $1bar = 1\times10^5Pa$。——译者注

### 2.4.4 扩散作用

相互扩散作用可用于制取非晶态材料。Johnson 等(1985)研究了由晶态金属薄膜叠加而成的多层体制取无定形夹层的可能性。纯金属的混合热高,当它们在适当的动力学条件下相互接触时,有可能形成非晶态。所研究的系统为 Au-La,Zr-Ni 和 Hf-Ni。

• p. 102 •

金属间化合物吸收氢也可能形成无定形合金。Yeh 等(1983)首先发现亚稳态 $Zr_3Rh$ 的此种现象,后来,Aoki 等(1985,1986)在 $SmNi_2$ 和 $GdCo_2$ 的 Laves 相中也发现此现象。在许多含有过渡金属和稀土金属(如 $CeF_2$,$CeCo_2$,$CeNi_2$,$YNi_2$ 等)的 Laves 相中,即使在室温和 5MPa 的氢气压力下也都发现了这个现象(Matsumoto,1986)。第 9 章中对相互扩散导致无定形化的现象作了更详细的讨论。

## 2.5 电化学方法:阳极氧化

在许多液体电解质的电解池中,作为阳极的金属或半导体表面上可生长出无定形氧化物层(图 2-10)。在足够高的过电压下当电流通过电解池时,Al,Zr,Nb 特别是 Ta 就会发生氧化作用,从而生成厚达几个埃的玻璃层(Young,1961;Vermilyea,1960)。

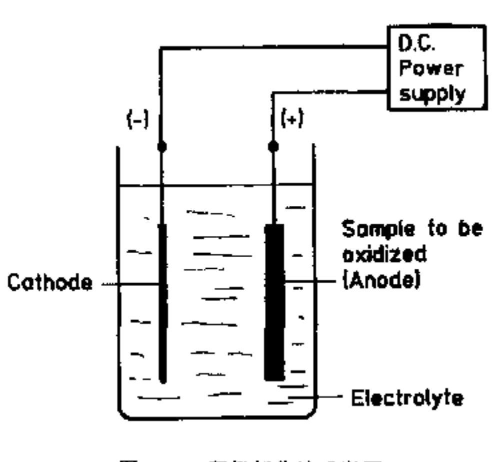



图 2-10 阳极氧化池示意图

在 Si 基底上可以生长无定形 $SiO_2$ 膜(Scbmidt 和 Michel,1957)。Schmidt 和 Owen(1964)以及 Crosset 和 Dieumegard(1973)用此法获得了掺杂的 $SiO_2$ 膜,GaAs(Hasegawa 和 O' Handley,1979)和 InAs,InSb,GaP 以及 GaAsP(Schnable 和 Schmidt,1976)的阳极氧化膜也已制得。但在半导体工业中,阳极氧化并不像热氧化技术那样广泛应用。

## 2.6 热　解

热解方法中,对适当的化合物(前驱体)进行控制热分解,残存物便是所要合成的产物。金属有机化合物的热解是制取新型陶瓷的一种公认的方法,例如多晶 SiC 和多晶 $Si_3N_4$ 陶瓷。

在非晶态材料方面,热解法用于合成玻璃态碳。由赛璐璐的热解首次制得玻璃态碳,随后是热凝树脂的热解。Cowlard 和 Lewis(1967)用热解法制取"Vitreous carbon"的原料是酚醛树脂,Yamala 和 Sato(1962)则由糠醛醇树脂热解获得"Glassy carbon"。由丙酮-糠醛树脂热解得到" Vitro-Carbon"。Kawamara 和 Jwnkens(1970)用可纺丝的酚醛树脂纤维热解制得了碳纤维。关于这些方法的详细内容将在第 10 章中讨论,涉及到大量专利。

## 2.7 溶液方法:玻璃的溶胶-凝胶工艺

在聚合物工艺技术中,非晶态或部分晶态材料("塑胶")目前是直接应用有机化学方法制得的。这一重要论题在第18卷(聚合物的加工工艺)中讨论。

• p. 103 •

有一系列通过溶液化学途径合成无机玻璃的方法。溶胶-凝胶法是其中之一。用这种方法形成玻璃的无序网络,不是直接从高温下的熔体,而是从低温下适当的化合物经过液相化学聚合反应。用此法首先制成凝胶,然后除去凝胶中的液相并通过烧结除去生成的固体残余物,最后制得玻璃。

这种从前驱体出发合成玻璃、陶瓷和复合材料的方法是目前发展最迅速的材料科学技术领域之一。在世界重要的玻璃科学技术实验室里,用溶胶-凝胶法制取玻璃的研究十分活跃。过去10年中,发表的论文数量呈指数增长。

关于这一领域中目前的研究工作状况,可到以下文献中查阅:

• p. 104 •

"凝胶国际讨论会论文集":Gottardi(1982),Scholze(1984),Zarzycki(1986),Sakka(1988),Aegerter(1990);"超结构加工国际会议论文集":Hench 和 Ulrich(1984,1986),Mackenzie 和 Ulrich(1988),Uhlmann 和 Ulrich(1990),"化学法制取更好陶瓷系列讨论会论文集":Brincker 等(1984,1986,1988)。综合评述有:Sakka(1982),Zarzycki(1984),Robinovich(1985)。Klein(1988),Aegerter 等(1989)以及 Brinker 和 Scherer(1990)的三本书论述了溶胶-凝胶技术的不同侧面。有关二氧化硅溶胶和凝胶的详细知识可查阅 Iler(1979)的卓越专著。

### 2.7.1 形成凝胶的方法

图2-11总结了溶胶-凝胶工艺的主要步骤。获得初始凝胶的途径和凝胶成形过程的不同导致各种不同的合成方法。由于 $SiO_2$ 是大多数溶胶-凝胶玻璃的主要成分,我们的介绍将以 $SiO_2$ 基凝胶为中心。获得此类凝胶的方法有三种:(1)溶解于醇中的有机金属化合物(醇盐)在限定量水存在情况下的水解-缩聚;(2) $SiO_2$ 溶胶(例如 Ludox)的失稳作用,可以是纯 $SiO_2$ 溶胶或者是包含有以盐的水溶液形式存在的其它金属离子的 $SiO_2$ 溶胶;(3)通过机械剪切力作用将 $SiO_2$ 于细颗粒再分散于适当的液体介质中形成溶胶,能自发的形成凝胶。

#### 2.7.1.1 由醇盐形成凝胶

金属醇盐通式为 $M(OR)_n$,式中 M 为金属(例如 Si),R 为烷基(例如 $CH_3$ 或 $C_2H_5$)。醇盐与水反应时,通过水解和缩聚逐渐形成金属氧化物。整个反应过程至少包含两个步骤:

$$M(OR)_n + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nR(OH) \tag{2-2}$$

$$pM(OH)_n \rightarrow pMO_{n+2} + pn/2H_2O \tag{2-3}$$

生成的金属氧化物为极细的小颗粒(≈2nm),可互相连接形成凝胶。

实际反应情形更复杂。反应(2-2)和(2-3)是同时进行的,而且通常反应不完全。使用

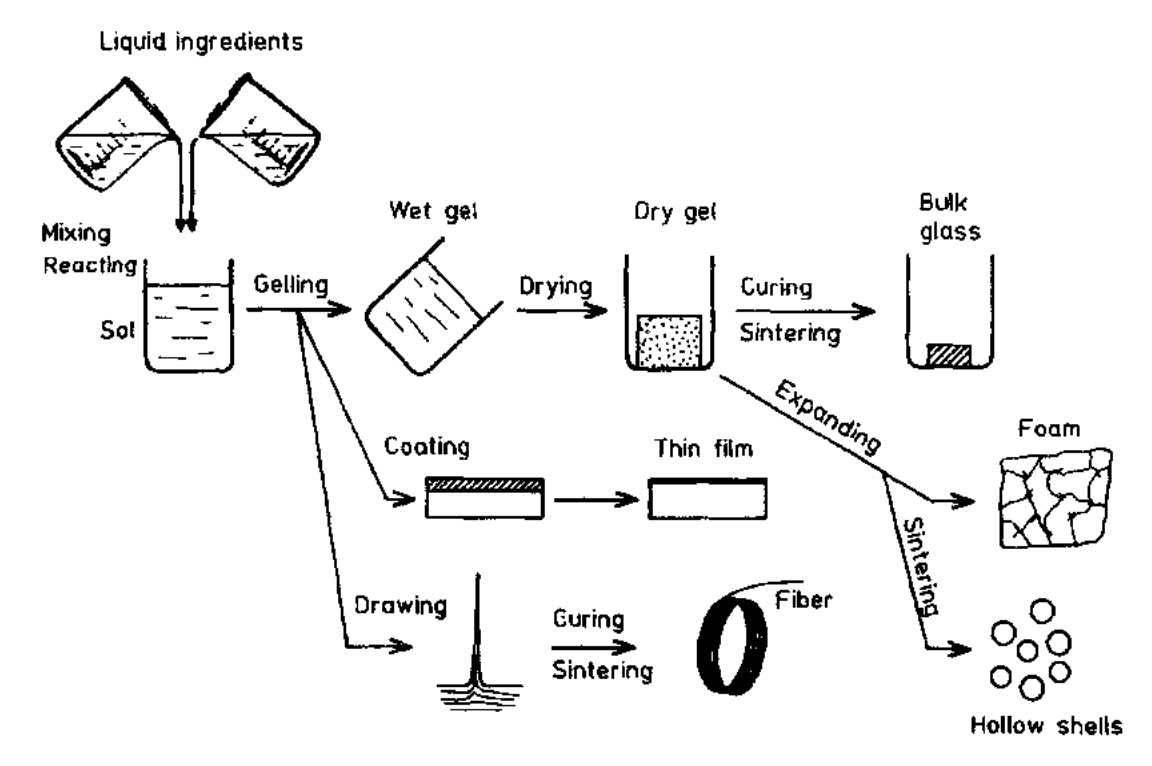



图 2-11 溶胶-凝胶法原理图(Zarzycki,1987a)

少于按化学计量所需要的水,亦可发生水解反应,这时一定数量的烷基(R)不发生化学反应,缩聚不完全。最终产物可表示为:

$$(MO)_x(OH)_y(OR)_z \tag{2-4}$$

当有几种不同的醇盐(例如 $M(OR)_n$,$M'(OR)_n$)参与反应时,某种复合反应可在反应(2-2),(2-3)之前发生。这样,包含有几种不同阳离子(例如 M,M')的复合网络可能会形成:

$$—M—O—M'—O—M— \tag{2-5}$$

同时使用 Si,B,Ti,Zr 等的醇盐时,形成复合凝胶,它包含各相应氧化物玻璃网络的小颗粒。

表 2-1 给出了用溶胶-凝胶合成玻璃最常用的一些有机金属化合物。关于醇盐合成及其化学,请参见 Bradley 等(1978)和 Andrianov(1955)的论著。由于醇盐和水是不混溶的,要把它们都溶在醇中进行反应,通常使用甲醇或乙醇。也可不用溶剂,而是对醇盐-水混合物施以超声波作用(Tarasevich,1984)。此法获得的超声凝胶由于不含有溶剂而较为致密,其结构性质也与传统凝胶不同。

醇盐水解所需的水也可以从大气中获得(如制造涂层薄膜时)。更常用的方法是向溶液中加入一定量的水。其它阳离子也能以相应的金属盐(硝酸盐、醋酸盐

**表 2-1 用于凝胶合成的醇盐原料**

| M | $M(OR)_n$ |
|---|---|
| Si | $Si(OCH_3)_4$ |
| | $Si(OC_2H_5)_4$ |
| Al | $Al(O\text{-iso } C_3H_7)_3$ |
| | $Al(O\text{-sec } C_4H_9)_3$ |
| Ti | $Ti(O\text{-}C_2H_5)_4$ |
| | $Ti(O\text{-iso } C_3H_7)_4$ |
| | $Ti(O\text{-}C_4H_9)_4$ |
| | $Ti(O\text{-}C_5H_7)_4$ |
| B | $B(O\text{-}CH_3)_3$ |
| Ge | $Ge(O\text{-}C_2H_5)_4$ |
| Zr | $Zr(O\text{-iso } C_3H_7)_4$ |
| | $Zr(O\text{-}C_4H_9)_4$ |
| Y | $Y(O\text{-}C_2H_5)_4$ |
| Ca | $Ca(O\text{-}C_2H_5)_2$ |

等)的水溶液或醇溶液形式引入。还要加入严格控制量的催化剂,可以是酸(盐酸,硝酸或醋酸)或碱(铵水,胺化物等)。胶化时间取决于酸度(pH 值)、温度、加水量以及催化剂的性质。

• p. 105 •

凝胶的结构受催化剂性质影响很大。催化导致具有低度—M—O—M—链交联网的链状结构,而碱催化则形成具有较高内部交联度的较紧密的球状粒子。

2.7.1.2 由溶胶形成凝胶

大部分 $SiO_2$ 的胶体溶液($SiO_2$ 溶胶)是用以下两法之一制造的。一种是化学缩合方法,即把硅酸钠、硅酸钾或硅酸铵溶液酸化;另一种是使硅的可水解化合物水解,例如 $SiCl_4$ 或 $Si(OR)_4$,R 为烷基。用化学缩合法制取 $SiO_2$ 溶胶时,水溶液中硅酸生成后,当 $Si(OH)_4$单体的浓度超过极限溶解度 100ppm(25℃)时,通过硅羟基间的缩合去水发生聚合:

$$-Si-OH+HO-Si- \rightarrow -Si-O-Si- +H_2O \tag{2-6}$$

通过核化形成尺寸约为 1—2nm 的无定形球状胶体集团,与结晶态沉淀的形成过程相似。

在低 pH 条件下,一旦胶体颗粒尺寸达 2—4nm,颗粒即停止长大。在 pH=7 以上,室温下颗粒继续长大,直到直径达到 5—10nm,之后长大速度放慢。在较高温度下,颗粒带负电,互相排斥,颗粒长大而不聚集,结果形成稳定的溶胶。

商品 $SiO_2$ 水溶胶(例如 Ludox®,Nalcoag®,Nyalcol®,Snowtex®)是一种稳定溶胶,含有 20—50wt%的 $SiO_2$,它们由平均直径为 7—21nm 的致密 $SiO_2$ 颗粒构成,pH 值为 9—11。

为从稳定的溶胶制得凝胶,必须使溶胶失稳,这可以通过升温或加入电解质来实现。升温可使胶团间液体量由于蒸发而减少并能增大热搅动,反过来又引起颗粒之间的碰撞,由于颗粒表面羟基的缩合,它们相互连接成链。

应该把溶胶-凝胶转变与沉淀或絮凝机理区别开来。在后者中,凝聚是孤立而不连续的。但凝胶化所形成的是一种连续的三维颗粒网络,它遍布溶胶的整个体积之内(图 2-12)。

• p. 106 •

电解质的加入使溶胶的 pH 值发生变化,以便降低颗粒间的电排斥作用(取决于 $\zeta$ 电位)。为了使颗粒聚集形成凝胶,加入酸使溶胶的 pH 降至 5—6。溶胶转变成凝胶是渐进的。正在长大的聚集体(微凝胶粒)逐渐延伸至溶胶的整个初始体积,当有一半左右的 $SiO_2$ 进入凝胶相时,黏度便迅速增大(图 2-13)。

导致形成微凝胶粒和凝胶体的颗粒之间的相互键合机理是两个相邻的 $SiO_2$ 颗粒通过形成 Si—O—Si 键而连接起来[式(2-6)],只在促使颗粒凝结成 $SiO_2$ 浓度比初始溶胶高的聚集体的激活力不存在的条件下,胶体颗粒才能形成凝胶。金属阳离子特别是多价金属阳离子形成沉淀比形成凝胶更容易,制备某些多组分凝胶常遇到这个问题。在这种情况下,至少应有一种易于形成凝胶的组分(一般用 $SiO_2$ 溶胶),其它组分可用可溶性盐(硝酸盐,硫酸盐等)或金属有机化合物的形式加入。

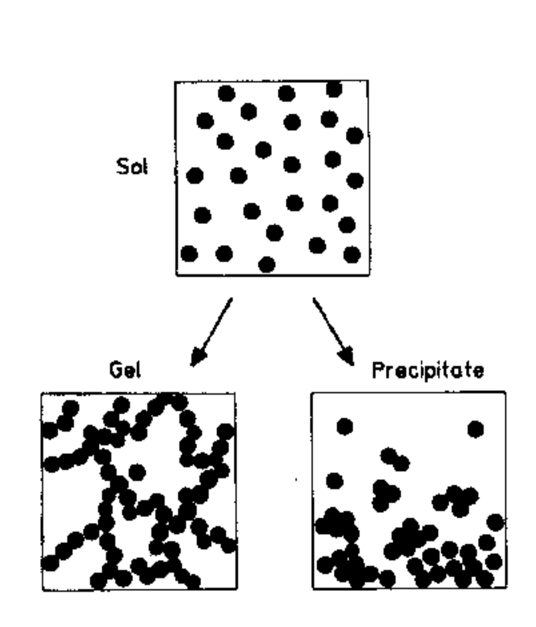



图 2-12　溶胶的胶化和沉淀区别示意图

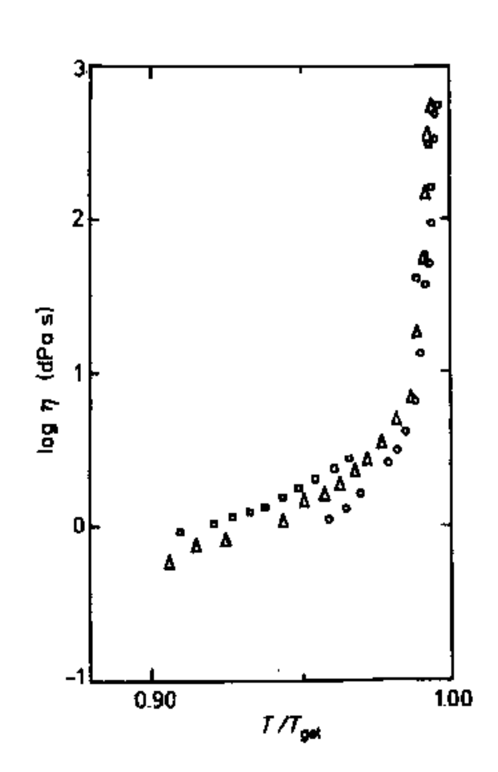



图 2-13　接近胶化点时各种 TMOS-醇-水混合物的黏度随约化时间 $T/T_{gel}$ 的变化(Mizum 等，1985)

通过调节溶胶的温度、浓度特别是 pH 值，可获得均匀的溶液。通过适当的方式控制溶胶的凝胶化过程避免沉淀发生。受溶胶的组成、pH 和温度的影响，凝胶化时间可在几分钟到数月之间变化。

2.7.1.3　再分散法

对于 $SiCl_4$ 的火焰氧化得到 $SiO_2$ 干细颗粒，例如市售"泡沫 $SiO_2$"Cab-O-Sil® 或 Aerosil®，可用剪切搅拌器将它们在水中进行再分散。制得的溶胶在 pH2—7 范围内可在几小时内凝胶化，$SiO_2$ 颗粒形成由氢键连接的凝聚体。分散在有机液体如氯仿或正癸醇中的 $SiO_2$ 在胺或氨蒸气的作用下很容易凝胶化。不但纯 $SiO_2$，而且由 $SiCl_4$，$TiCl_4$，$GeCl_4$ 气体混合物的火焰氧化制得的 $SiO_2$-$GeO_2$ 颗粒也已成功地用再分散法实现了凝胶化(Rabinovich，1985)。

· p. 107 ·

## 2.7.2　陈化作用

新制备的"湿"凝胶由胶粒网络和网络间隙液体组成，这些液体是凝胶形成时包裹进去的溶剂，在水凝胶中它们是水，在醇凝胶中则是醇和水的混合物。间隙液体中仍然含有未反应的溶胶颗粒，它们会逐渐与网络连接起来。

另外，由于凝胶溶解效应使 $SiO_2$ 从凸出部分向凹陷部分转移，从而使互相连接的 $SiO_2$ 颗粒间的差别减小而趋向平均，导致 $SiO_2$"链"转变成"丝"(图 2-14)。从溶液中继续

沉积出来的 $SiO_2$ 使链进一步加强(图 2-15),接下来脱液凝合作用开始,网络慢慢收缩并逐渐排斥间隙液体以便降低内部界面。随着时间的增长,所有这些效应引起湿凝胶的扬氏模量 $E$ 逐渐增大(图 2-16),即使在间隙液体继续蒸发受阻情况下,凝胶也逐渐硬化。

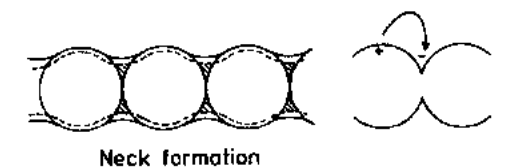



图 2-14 由溶解度差引起的 $SiO_2$ 在颈部沉积导致颗粒链的增强(Zarzycki 等,1988)




图 2-15 由于 $SiO_2$ 的次级沉积导致陈化过程中颗粒链的增强

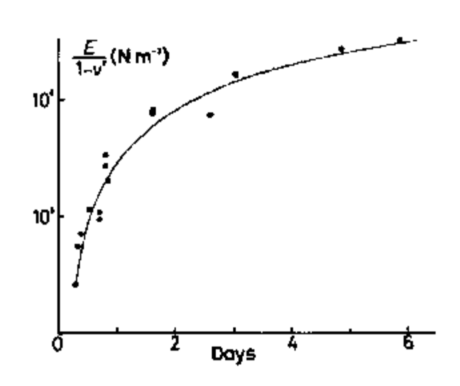



图 2-16 Ludox 凝胶的扬氏模量 $E$ 随时间的变化($\nu$ 为泊松系数)(Zarzycki,1988)

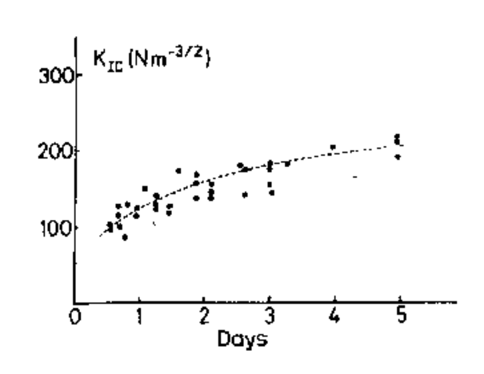



图 2-17 Ludox 凝胶的临界应力强度因子随时间的变化(Zarzycki,1988)

新制得的 $SiO_2$ 湿凝胶极易碎裂,其行为像呈贝壳状断裂的脆性固体。由醇盐制备的凝胶表现出弹性性质,而由硅胶溶液(例如 Ludox®)制备的凝胶表现部分的粘弹或粘塑性质。图2-17给出了一种 Ludox 凝胶的临界应力集中系数 $K_{IC}$,而图2-18则给出了相应的断裂表面能。

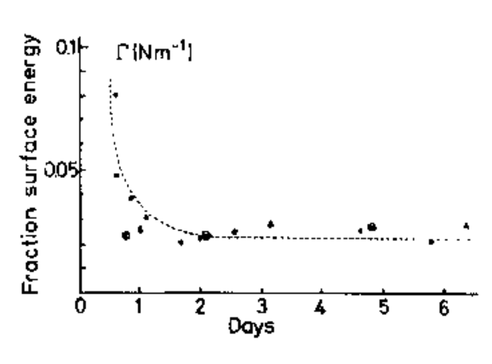
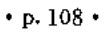



图 2-18 Ludox 凝胶的断裂表面能随时间的变化(Zarzycki,1988)

### 2.7.3 干燥

为了除去凝胶中的间隙液体,干燥是一个必要的步骤。




#### 2.7.3.1 毛细管力的作用

从凝胶中除去液体相得到干凝胶。对湿凝胶进行干燥时,宏观上通常发生以下现象:

- 逐渐收缩和硬化
- 应力发展
- 碎裂

在制取玻璃块体时所面临的主要困难是要求凝胶不发生任何开裂。解决这个问题是

近来深入研究的目标。

干燥阶段中凝胶的开裂由不均匀收缩引起，这也是陶瓷工艺中一个众所周知的现象。应力的产生不仅是由于内部水含量的不同引起的膨胀系数的差别，更重要的是毛细管力的作用。当孔隙开始变空，分布于正在干燥的凝胶孔隙中的液-气界面以弯月面形式存在时，毛细管力开始起作用。

毛细管力的大小由 Laplace 公式给出：

$$\Delta p=(2\gamma\cos\theta)/r \qquad (2\text{-}7)$$

压力变化 $\Delta p$ 与液-气界面比表面能 $\gamma$ 成正比，而与气孔半径 $r$ 成反比，$\theta$ 是液-固-气边界线上的接触角。毛细管力的作用会产生可观的应力。例如一个半径为 2nm 充满水的孔中，在完全浸润的情况下，$\Delta p$ 达 $7.3\times10^7\mathrm{N\cdot m^{-2}}$(图 2-19)。

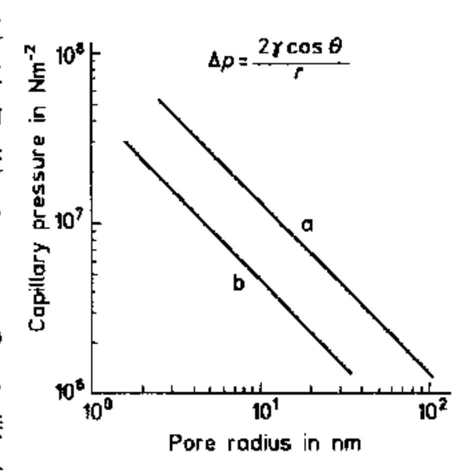


图 2-19 正在干燥的凝胶中毛细管压力 $\Delta p$ 与气孔半径的关系。间隙液体为：(a)水；(b)醇(Zarzycki，1982)

两个邻孔之间的应力差别超过凝胶抗张强度所能承受时就引起凝胶开裂。Scherer(1988)最近详细论述了凝胶干燥时由于间隙液体的转移引起的应力再分布。

2.7.3.2 整体凝胶的获得

为了保持凝胶的整体性，实际干燥时间必须很长。即使对一个表面只有几平方厘米的小样品，干燥时间也需数百小时。因此，为了寻找对凝胶进行干燥而又保持其整体性的更经济的途径，科学家们作出了大量的尝试和努力。

• p. 109 •

所有能够最大限度降低毛细管应力和提高网络机械强度的措施都将增大获得整体凝胶的可能性。可以采取以下一些措施：

- 通过陈化增强提高凝胶的强度
- 增大气孔尺寸
- 提高气孔的单分散性
- 降低液体的表面张力
- 使表面呈疏水性
- 用冷冻-干燥法使溶剂排出
- 在超临界条件下进行干燥

当液-气界面趋向消失时，上述最后两种方法是通过抑制液-气界面消除表面张力破坏作用的最有效途径。

超临界溶剂抽出法(HSE，Hypercritical solvent evacuation)是在溶剂的超临界条件下于高压釜中处理凝胶。它可直接适用于由醇盐制得的醇凝胶。水凝胶则不能使用此法，因为在水的超临界条件下 $SiO_2$ 会溶解，这使醇盐方法的重要性增强。另一方面，通过双次再分散处理可以得含有大气孔的湿凝胶，这些大气孔促进了溶剂的排出而避免凝胶开裂的危险(Robinovich，1985)。

超临界溶剂抽出法的原理为如图 2-20 所示。图中给出了溶剂的液相和气相间的平衡曲线。为了保证液-气转变的连续性，热处理的路径不应与平衡曲线相交。为了绕过临界点 C，理论上路径 a-b-c-d-e 是可行的。

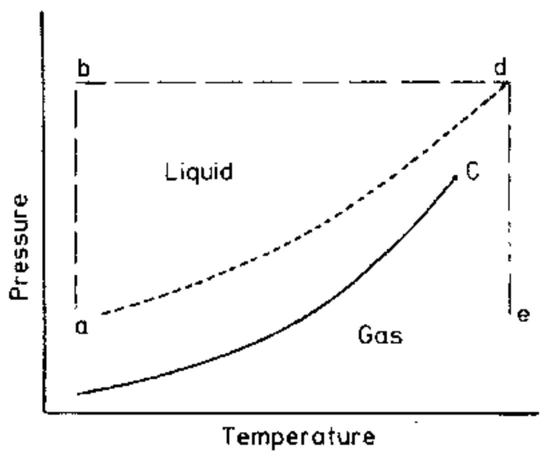



图 2-20 超临界溶剂抽出原理(Zarzycki，1984)

实际应用时以上路径作了如下改进：将装有凝胶样品的容器敞开置于高压釜中，为了获得超临界条件，将一定量的溶剂(例如甲醇)加入釜中，然后关闭高压釜，进行电加热。当温度超过甲醇的临界温度时缓慢减压，接着用干燥 Ar 气不断冲洗以便除去残存的醇，最后将高压釜冷却至环境温度，取出凝胶(路径 a，d，e)。这种凝胶含有充满空气的孔洞，称为气凝胶(aerogel)。

实验证明，所得凝胶的整体性取决于许多因素：

- 加热速度
- 外加溶剂的配比
- 金属有机化合物的浓度
- 用于水解的水量
- 样品的几何形状和尺寸
- 凝胶的陈化历史

对以上诸因素进行优化，可以有 100%的把握制得整体气凝胶样品(Zarzycki，1982)。

· p. 110 ·

由于表面的部分脂化和含有显著量的吸附自由基，所得到的气凝胶具疏水性。为除去这些自由基要进行热处理，气凝胶的机械强度足够承受热处理操作而保持整体性，最终可转变成具有极高光学质量的透明玻璃。

可以制造出气孔率极高(接近 99%)、气孔尺寸在几个纳米范围内的气凝胶，是非常好的隔热材料。$SiO_2$ 气凝胶的热导率可达 $0.01W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$数量级，其折射率可接近 1，达半透明状态。因此，可用在 Cerenkov 辐射探测器中(关于气凝胶的应用，请参见 Fricke，1986)。

获得整体气凝胶的另一种方法是在胶化以前向溶胶中加入适当的添加物　控制干燥化学添加剂(DCCA)，它对干燥过程中溶胶的性质发生影响。最成功使用的是甲酰胺(Hench，1986)，其作用是使凝胶中形成小而均匀的气孔，对整体凝胶的干燥过程有利。

### 2.7.3.3 结构问题

不同体系的凝胶化过程及其所形成的湿凝胶、干凝胶和气凝胶的结构一直是许多研究工作的对象。对于这些研究工作的详细介绍不属本文的范围。把小角度 X-射线散射(SAXS)与光谱方法(IR，Raman，NMR)以及电子显微镜结合起来，可以对不同凝聚理论进行验证，以所得结果为基础建立结构模型。

凝胶化现象可以用高分子化学家所熟悉的 Flory 理论解释，也可以用物理化学家所

偏爱的渗滤理论解释。正在成长的凝聚体和所形成的凝胶结构可以用分数维概念描述(Mandelbrot,1983)。分数维“簇团”尺寸增大时,结构变得越来越模糊,其质量以 $r^D$ 来量度,其中 $r$ 为“簇团”的半径,$D$ 为其分数维数(<3)。$D$ 可用若干方法求得,参见 Zarzycki (1987b)对此作的全面介绍。

### 2.7.4 烘焙-烧结

干凝胶的最终结构依赖于从溶液中形成的原始湿凝胶的结构。它是湿凝胶收缩和变形后的产物,组成凝胶的颗粒表面上存在着残余的 OH 根,在从颗粒状分散结构向连续固体转变过程中部分 OH 根被除去。用常规的红外光谱技术可检测和分析 OH 根。

要把干凝胶的分散式结构转变成连续的玻璃,必须使凝胶中的初级粒子熔合在一起,使气孔逐渐消除。通过加热促进扩散和粘滞流动可达此目的。在热处理过程中,残余的 OH 根和 OR 基将分别以 $H_2O$ 和 ROH 形式首先被除去,同时系统中发生进一步聚合:

$$—Si—OR+OH—Si— \longrightarrow Si—O—Si+ROH \tag{2-8}$$

• p. 111 •

封闭气孔中反应残余物的逸出可能带来问题。有机残余物最终在粒高温度下碳化,使凝胶呈现颜色,炭化的颗粒留在玻璃中。因此,设法让残余物在气孔完全封闭之前逸出非常重要。为了除去某些有机基团,常常需要进行氧化处理。纯 $SiO_2$ 凝胶的氧化处理在 300—400℃下进行。为了除去无用残余物而又不致使在粘滞流动开始之前凝胶的整体性受到破坏,针对不同情况制定合适的加热规程很重要。

高温加热时,即使试样还保持其整体性,包裹的 OH 根和 $H_2O$ 也可能会引起鼓胀现象。如果要求最终玻璃中 OH 根含量非常低(例如制造光学纤维时),可对试样进行通氯气处理除去 OH 根。相反,发泡工艺中则可以利用包裹的水,例如把凝胶颗粒鼓胀成玻璃微球(见第 2.7.5.4 节)。

#### 2.7.4.1 粘滞流动烧结

致密化实际上是一个烧结过程,干胶中的气孔在此过程中被消除,最初的不透明材料逐渐转变成透明的块体玻璃。残余物被除去以后,烧结过程的驱动力是多孔凝胶的表面能。凝胶倾向于减少界面,致使气泡消除。在形成玻璃时,这种多孔结构的崩溃受牛顿粘滞流动控制,可以使用外部的额外压力(如热压技术)加速其结构转变过程(Decottihnies,1978)。关于烧结过程的理论问题在第 3 章中已有论述。

#### 2.7.4.2 失透动力学:TTT 图的应用

凝胶致密化过程中也倾向于结晶(失透)。因此,凝胶向玻璃转变成功与否依赖于致密化和结晶之间的竞争。

TTT(Time-Temperature-Transformation)图是研究失透和致密化问题从面制定适当热处理规程的一种便利方法(Zarzycki,1982b)。TTT 图给出获得一定的结晶分率 $y$ 所需的时间 $t_y$ 与温度 $T$ 的函数关系。以 $y$ 为参数得到表征系统的动力学性质的一套 $C_y$ 曲线。如果 $y_0$ 对应于分析技术所能检测的最小结晶分率,曲线$C_{y_0}$则代表一个前沿,如果要避免结晶(通常采用 $y_0=10^{-6}$,参见第 3 章),热处理规程就不应与这个前沿相交。

• p. 112 •

致密化过程中热处理路径和凝胶的$C_{y_0}$曲线的相对位置决定了在致密化过程结束后获得玻璃或结晶材料的可能性。例如(图2-21),对于凝胶$C_1$采用路线(a)不存在失透危险,但对凝胶$C_2$就不行,同样的路线(a)将导致$C_2$失透成结晶材料。要使$C_2$不失透,要么是缩短烧结时间,例如使用适当的外加压力(路径(b)),要么可以在短时间内提高温度,即所谓"闪压"(Flash pressing)技术(路径(c))。

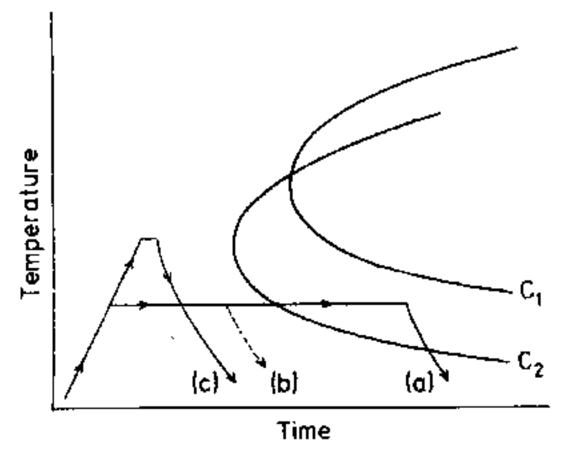



图 2-21 用 TTT 图确定不致引起晶化的烧结热处理路径(Zarzycki,1982b)

对凝胶来说,曲线$C$的位置与材料中的杂质有很大关系,水的含量首当其冲,因为水的存在影响黏度。材料的表面能也是一个影响因素。

### 2.7.5 成型方法

经典玻璃工艺中,制得的熔体通常立即被成型为目标产品:玻璃板,中空制品或纤维。在溶胶-凝胶工艺中,在凝胶化之前或凝胶化阶段都必须进行各种成型操作(例如,用模具成型物件,涂制薄膜或纺制纤维),干燥-烘焙以及烧结阶段只是把在低温下制成目标形状的凝胶进行强化而已。

凝胶化和随后的干燥本质上是扩散过程。因此,那些三维中至少有一维尺寸较小的形状更易得到目标产物,例如薄膜,纤维和小颗粒(或壳体)。溶胶-凝胶法首先建立的工业应用是涂层薄膜。

#### 2.7.5.1 块体玻璃

只要避免凝胶干燥过程中的开裂,就有可能制成块体玻璃。关于如何获得整体凝胶的问题近年来已经进行了广泛的研究。实践证明,超临界溶剂抽出和控制干燥化学添加剂(DCCA)是克服开裂的有效方法。

纯$SiO_2$玻璃以及含有$SiO_2$和其它氧化物(例如$B_2O_3$,$TiO_2$,$GeO_2$,$P_2O_5$,$ZrO_2$等)的玻璃都已在实验室中成功地制成。由于烧结过程中凝胶的失透倾向,用溶胶-凝胶法制备含碱金属和碱土金属的玻璃有时比较困难。

用热压技术将凝胶粉成型能克服制备整体玻璃遇到的困难,但能成功制备的试样大小受到限制。在工业方面,1970年美国欧文斯-伊利诺斯公司开始致力于用溶胶-凝胶法制备块体玻璃,但由于成本过高后来停止了。然而,为光学应用而制造的纯$SiO_2$玻璃大片已有报道(Hench,1986)。

用作光学纤维预制体的新玻璃(掺$GeO_2$,$P_2O_5$或$B_2O_3$的$SiO_2$玻璃)已成功地制得,但尚未形成工业规模应用。

#### 2.7.5.2 薄膜

目前,溶胶-凝胶法的主要工业应用是德国 Schott 公司的玻璃涂层薄膜生产。他们用

醇盐溶胶-凝胶法改进了平板玻璃的光谱透过特性，产品用作建筑玻璃(Schroeder，1969；Dislich，1971，1988)。

在使用浸涂法涂层时(图 2-22)，将玻璃片浸入盛有适当醇盐前驱体溶液的容器，然后以恒定的速度向上提拉，玻璃片表面上便留下一层厚度均匀的薄膜，这层薄膜与周围空气中的水反应进行水解和聚合。接着将玻璃片干燥并在 500℃左右烘焙。每次涂层的厚度约为数百埃(Å)，如此一层一层地涂制，最终可使总厚度达 3000Å 左右，但厚膜容易开裂或脱落。

• p. 113 •

制备薄膜的其它方法包括旋涂法(用于圆形光学元件的涂层)和喷涂法。用这些方法涂制了含有 Pb 或 Au 的 $TiO_2$ 反射太阳光涂层，也成功地制备了用于光学元件表面抗激光损伤的保护涂层、增透涂层和增强对比度涂层以及导电涂层(Mukherjee 和 Lowdermilk，1982；Dislich，1988；Pettit 等，1988)。

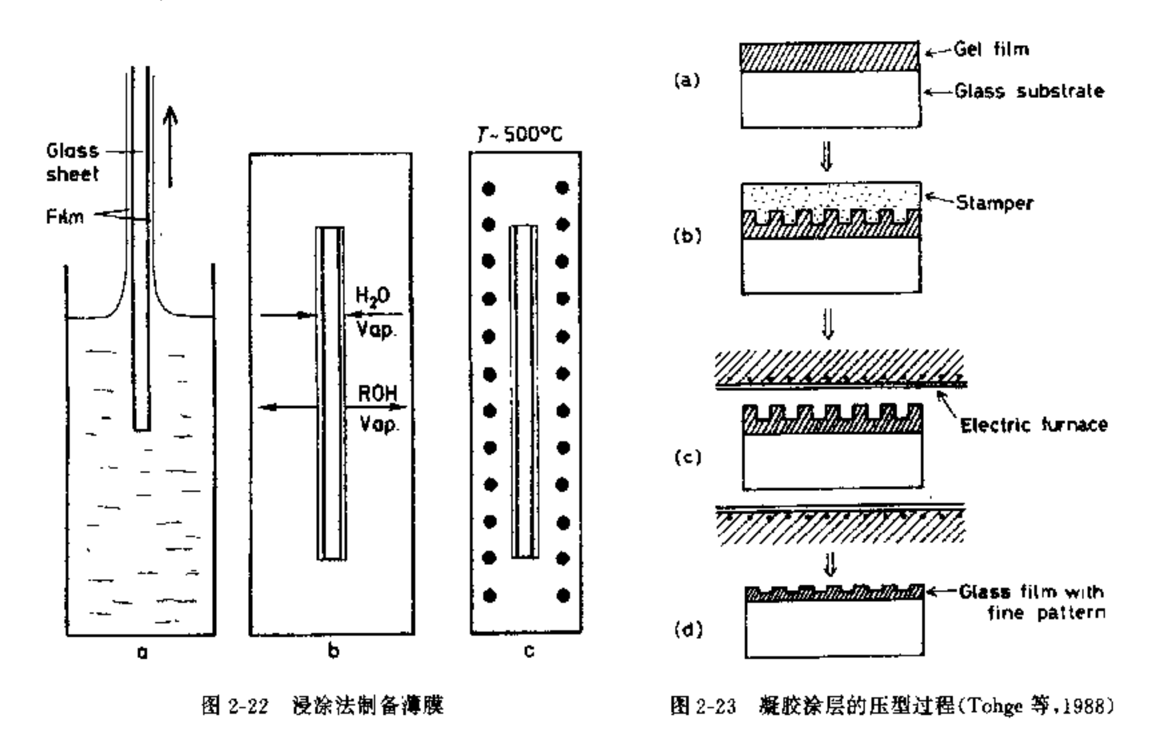



图 2-22 浸涂法制备薄膜

图 2-23 凝胶涂层的压型过程(Tohge 等，1988)

溶胶-凝胶厚膜(约 1μm)的一个有意义的应用是用压型法制作音视光盘盘基表面的精密预刻沟槽(图 2-23)(Tohge 等，1988)。

2.7.5.3 纤维

用溶胶-凝胶法可制成连续玻璃纤维。当溶液接近于凝胶化点时，拉制出凝胶纤维，通过加热转变成玻璃纤维。初始溶液的组成必须仔细调整使其具有可拉丝性，通常需使用低水量进行水解并采用酸催化剂。如此制得的纤维截面可能不是圆形。拉制纤维时须严格控制黏度。已制得了纯 $SiO_2$ 纤维，$SiO_2$-$Al_2O_3$，$SiO_2$-$ZrO_2$，$SiO_2$-$ZrO_2$-$Na_2O$ 和 $SiO_2$-$Al_2O_3$-$B_2O_3$ 等系统的玻璃纤维(Sakka，1988b；Sowman，1988；La Course，1988)。

2.7.5.4 中空玻璃微球

中空玻璃微球用作有机树脂或油漆中的填料以及热核聚变研究中惯性约束聚变试验(ICF)的靶,后者对微球的技术要求更高。中空玻璃微球的制造方法是:将凝胶干燥,磨碎,过筛,制得的细粉倒入立式电炉让其自由下落,在下落过程中加热使包含在凝胶细粉中残余气体膨胀、细粉颗粒长大并玻璃化形成中空微球,其直径可达 1000μm,壁厚可控制在 0.4—20μm 之间,已应用于 ICF 实验(Downs 等,1988)。

· p. 114 ·

## 2.7.6 溶胶-凝胶法的优缺点

由于烧结是在比相同组成的熔化法玻璃低得多的温度下进行(通常在玻璃转变温度附近),溶胶-凝胶法对生产熔化温度高的玻璃特别具有吸引力。例如 $SiO_2$ 玻璃在 1200℃下就能制得,而熔化法则要 2000℃。

溶胶-凝胶法的另一个重要特点是最终产品的均匀性直接从溶液中获得,可达分子水平均匀。以传统的熔化方法要获得这样的均匀性是非常困难的,尤其是当某一组分易挥发或所得到的熔体黏度太高而阻碍了多种成分的有效混合时更是困难。在某些情况下,特别是在高温熔化条件下或在使用反复破碎重熔程序时,必须反复熔化多次以便达到必要的成分均匀性,这反过来增大了来自坩埚壁污染的可能性。

溶胶-凝胶法所得湿凝胶的纯度原则上只依赖于起始配料的纯度。最终玻璃的纯度依赖于烧结过程,由于烧结过程在较低的温度下进行,降低了污染的危险。

大大降低的制备温度,优良的均匀性和高纯度是溶胶-凝胶法的主要优点。这些优点是否足以使溶胶-凝胶法对于传统的玻璃熔化法有竞争力呢?

较低的制备温度使能耗降低,但起始原料的高成本大大抵消了能源节约的效果。加之,某些情况下需用的特殊金属有机化合物目前并不都是能得到的,同时,为了获得某种凝胶而又不发生絮凝所必需的初始溶液的制备有时确实十分困难。

凝胶的后续处理(包括干燥-烘焙和烧结)也比直接熔化和澄清更加复杂和费时。况且这种处理过程因玻璃成分而异。因此,对每一种新的玻璃都必须"制定"一个适合它的处理方法,这就需要对每一种新的玻璃体系作彻底的基本研究。

似乎可以这样认为,溶胶-凝胶方法只在高技术领域中有竞争力,工业上不会采用这种方法去制造窗玻璃和器皿玻璃。

## 2.7.7 发展趋势

溶胶-凝胶法和经典玻璃制造法的真正区别是它所制得的无机凝胶是一个二相体系,每个相都独立地受到制备方法的影响。

· p. 115 ·

在玻璃的经典制造方法中,不同晶态组分在高温下逐渐崩溃导致结构的无序化,形成的熔体是有不同聚合度的阴离子和一定比例的与伴随阳离子相互扩散的链的集合体。对于一个特定的熔体,这些阴离子和链的分布基本依赖于熔体中的平衡状态,即依赖于熔炉中控制氧化-还原变化的温度和气氛。在急冷过程中,这种高温状况保持下来,聚合阴离子的分布反映了熔体中的平衡状态。除了那些在液相线或亚液相线发生分相的系统之外,急

冷后的熔体是一个具有局域成分起伏的单相系统。除非起始成分发生变化，平衡状态不可能受到大的影响。

另一方面，如果我们考察形成凝胶的过程，会发现形成无序网络的各个步骤是聚合化学中所熟知的化学聚合，缩聚，交连等过程。这样生成的初级颗粒和丝状构造等逐渐连接起来形成胶体溶液，当这些构造单元结合起来形成遍布整个体积的网状结构时逐渐形成溶胶和凝胶。凝胶实际上是一个二相体系：面体骨架浸没在间隙液体中，这两相在很小尺度上密切混合。

可以用各种不同的方法改变间隙液体相的性质(图 2-24)。干燥过程中间隙液体被气相(溶剂蒸气和空气)取代而生成气凝胶。

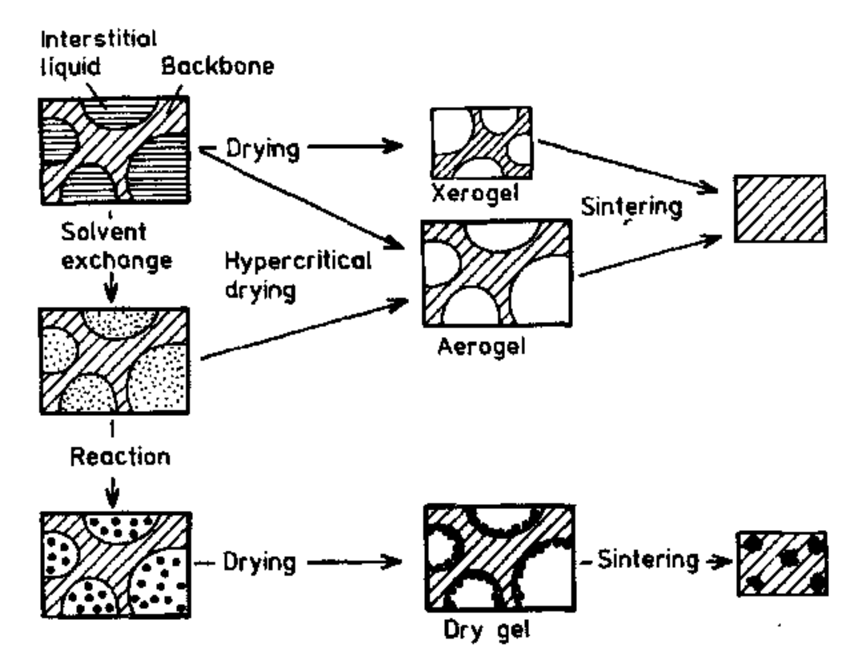



图 2-24 交换法与溶胶-凝胶法相结合制备复合材料(Zarycki,1987a)

用交换法可以使一种液体被另一种液体所取代。例如用醇取代水以便随后进行超临界处理。借助间隙液体可将外来反应物扩散入凝胶中，以便间隙液相中发生化学反应、生成沉淀等。如果在凝胶形成过程中就引入外来反应物，这些反应也可以在骨架相中发生。

• p. 116 •

将外来物质(例如有色物质或调节折射率的物质)渗入干胶中可使气孔被填充。用此法可以获得广范围的玻璃复合材料。依赖于凝胶骨架的结构，复合尺寸可以小到几个纳米，称为纳米复合材料(Roy 等，1984，1986)。

例如，可制成含有适当染料的凝胶用于新型非线性光学研究。另一方面，把有机系统和无机系统结合起来制成的具有复合骨架的凝胶开辟了合成混合无定形材料的无限可能性。这些材料介于纯无机玻璃与有机聚合物之间，称为有机改性硅酸盐(Ormosil)，对它们的探索研究目前尚处于起步阶段(Schmidt，1985)。

溶胶-凝胶法制造硫族化合物玻璃也有报道，可以改进用熔化法制造这类玻璃时带来的非均匀性，或者获得新系统的硫族化合物玻璃。氟化物玻璃也已开始研究，预料在不久的将来就会探索出全新的溶胶-凝胶体系。

# 2.8 参 考 文 献


Aegerter, M. A. (Ed.) (1990), *5th Intern. Workshop "Glasses and Ceramics from Gels" Rio de Janeiro, 1989. J. Non-Cryst. Sol. 121,* 1–492.

Aegerter, M. A., Jafelici, Jr. M., Souza, D. F., Zanotto, E. D. (Eds.) (1989), *Sol-gel Science and Technology.* Singapore: World Scientific, pp. 1–505.

Amick, J. A., Schnable, G. L., Vossen, J. L. (1977), *J. Vac. Sci. Technol. 14,* 1053–1063.

Anantharaman, T. R., Suryanarayana, C. (1971), *J. Mater. Sci. 6,* 1111–1135.

Andrianov, K. A. (1955), *Organic Silicon Compounds,* Moscow: State Scientific Publishing House for Chemical Literature; Translation 59-11239: Washington D.C., U.S.A.: U.S. Dept. of Commerce.

Aoki, K., Shirakawa, K., Masumoto, T. (1985), *Sci. Rep. Ritu A-32,* 239.

Aoki, K., Yamamoto, T., Masumoto, T. (1986), *Sci. Rep. Ritu A-33,* 163.

Aoki, K., Toda, Y., Fukamishi, K., Masumoto, T. (1986), *Sci. Rep. Ritu A-33,* 149.

Bletry, J. (1973), *J. Phys. D 6,* 256–275.

Bradley, D. C., Mehrotra, R. C., Gaur, D. P. (1978), *Metal Alkoxides.* New York: Academic Press.

Brinker, C. J., Scherer, G. W. (1990), *Sol-Gel Science.* San Diego: Academic Press.

Brinker, C. J., Clark, D. E., Ulrich, D. R. (Eds.) (1984), *Better Ceramics Through Chemistry,* Vol. 32. Amsterdam: Norlb Holland.

Brinker, C. J., Clark, D. E., Ulrich, D. R. (Eds.) (1986), *Better Ceramics Through Chemistry II,* Vol. 73. Pittsburgh: MRS.

Brinker, C. J., Clark, D. E., Ulrich, D. R. (1988), *Better Ceramics Through Chemistry III.* Pittsburgh: MRS.

Chao, E. C. T (1967), *Science 156,* 192–202.

Chen, H. S., Miller, C. E. (1970), *Rev. Sci. Instrum. 41,* 1237.

Chen, H. S., Miller, C. E. (1976), *Mat. Res. Bull. 11,* 49–54.

Cline, C. F., Hopper, R. (1979), *Scripta Metall. 11,* 1137.

Cowlard, F. C., Lewis, J. C. (1967), *J. Mater. Sci. 2,* 507.

Crosset, M., Dieumegard, D. (1973), *J. Electrochem. Soc. 120,* 526.

Dalton, R. H., Nordberg, M. E. (1941), *U.S. Patent 2239551,* April 21.

Datta, R. K., Roy, D. M., Faile, S. P., Tuttle, O. F. (1964), *J. Am. Ceram. Soc. 47,* 153.

De Carli, P. S., Jamieson, D. C. (1959), *J. Chem. Phys. 31,* 1675–1676.

Decottignies, M., Phalippou, J., Zarzycki, J. (1978), *J. Mater. Sci. 13,* 2605–2618.

Dislich, H. (1971), *Glastechn. Ber. 44,* 1–8.

Dislich, H. (1988), "Thin Films from the Sol-Gel Process", in: *Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes:* Klein, L. C. (Ed.). New Jersey: Noyes Publ., pp. 50–79.

Downs, R. L., Ebner, M. A., Miller, W. J. (1988), "Hollow Glass Microspheres by Sol-Gel Technology", in: *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes:* Klein, L. C. (Ed.). New Jersey: Noyes Publ., pp. 330–381.

Duwez, P., Willens, R. H., Klement, W. Jr. (1960), *J. Appl. Phys. 31,* 1136–1173.

Elliott, S. R. (1990), *Physics of Amorphous Materials,* 2nd. ed. Harlow: Longman.

Fricke, J. (Ed.) (1986), *Aerogels,* Berlin: Springer.

Gibbons, R. V., Ahrens, J. J. (1971), *J. Geophys. Res. 76,* 5489–5498.

Gottardi, V. (Ed.) (1982), "1st Intern. Workshop Glasses and Glass-Ceramics from Gels, Padova 1981", *J. Non-Cryst. Sol. 48,* 1–230.

Hasegawa, R., O'Handley, R. C. (1979), *J. Appl. Phys. 50,* 1551–1556.

Hench, L. L. (1986), "Use of Drying Control Chemical Additives (DCCAs) in Controlling Sol-Gel Processing", in: *Science of Ceramic Chemical Processing:* Hench, L. L., Ulrich, D. R. (Eds.). New York: Wiley, pp. 52–64.

Hench, L. L., Ulrich, D. G. (Eds.) (1984), *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites.* New York: Wiley, pp. 1–564.

Hench, L. L., Ulrich, D. G. (Eds.) (1986), *Science of Ceramic Chemical Processing.* New York: Wiley, pp. 1–593.

Holland, J. (1956), *Vacuum Deposition of Thin Films.* New York: Wiley.

Iler, R. K. (1979). *The Chemistry of Silica.* New Vork: Wiley, pp. 1–866.

Johnson, W. L., Dolgin, B., Van Rossum, M. (1985), in: *Glass-Current Issues.* Wright, A. F., Dupuy, J. (Eds.). Dordrecht: Martinus Nijhoff Publ., pp. 172–187.

Jones, H. (1972), *J. Sheffield Univ. Metall. Soc. 11,* 50–57.

Jones, H., Suryanarayana, C. (1973), *J. Mater. Sci. 8,* 705–753.

Kawamura, K., Jenkins, G. M. (1970), *J. Mater. Sci. 5,* 262.

Kern, W., Rosler, R. S. (1977), *J. Vac. Sci. Technol. 14,* 1082.

Klein, L. C. (Ed.) (1988), *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes.* New Yersey: Noyes Publ., pp. 1–407.

Krepski, R., Swyler, K., Carleton, H. R., Herman, H. (1975), *J. Mater. Sci. 10,* 1452–1454.

La Course, W. C. (1988), "Continuous Filament Fibars by the Sol-Gel Process", in: *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes:* Klein, L. C. (Ed.). New Jersey: Noyes Publ., pp. 184–189.

Mackenzie, J. D., Ulrich, D. G. (Eds.) (1988), *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics.* New York: Wiley, pp. 1–1014.

Makino, Y. (1985), in: *Current Topics on Non-Crys-*

*talline Solids:* Baró, M. D., Clavaguera, N. (Eds.). Singapore: World Scientific, pp. 87–100.
Mandelbrot, B. B. (1983). *The Fractal Geometry of Nature.* New York: Freeman.
Masumoto, T. (1986), in: *Current Topics on Non-Crystalline Solids:* Baró, M. D., Clavaguera, N. (Eds.). Singapore: World Scientific, pp. 73–86.
Milton, D. J., De Carli, P. S. (1963), *Science 140,* 670–671.
Mizuno, T., Phalippou, J., Zarzycki, J. (1985), *Glass Technology 26,* 39–45.
Mukherjee, S. P., Lowdermilk, W. H. (1982), *J. Non-Cryst. Sol. 48,* 177–184; *Appl. Opt. 21,* 293–296.
Negishi, T., Ogura, T., Ishii, H., Masumoto, T., Goto, T., Fukuoka, K., Syono, Y. (1985), *J. Mater. Sci. 20,* 399–406.
Nordberg, M. E. (1943), *U.S. patent 2326059,* August 3.
Pettit, R. B., Ashley, C. S., Reed, S. T., Brinker, C. J. (1988), "Antireflective Films from the Sol-Gel Process", in: *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes.* Klein, L. C. (Ed.), New Jersey: Noyes Publ., pp. 80–110.
Pietrokowsky, P. (1963), *Rev. Sci. Instr. 34,* 445.
Pliskin, W. A. (1977), *J. Vac. Sci. Technol. 14,* 1064–1081.
Pliskin, W. A., Kerr, D. R., Perri, J. A. (1967), *Phys. Thin Films 4,* 257–324.
Primak, W. (1958), *Phys. Rev. 110,* 1240–1254.
Primak, W., Bohmann, M. (1962), *Prog. Ceram. Sci. 2,* 103–177.
Pye, L. D., O'Keefe, J. A., Frechette, V. D. (Eds.) (1984), "Natural Glasses, Proc. Intern. Conf. on Glass in Planetary and Geological Phenomena". New York: Alfred (1983); *J. Non-Cryst. Sol. 67,* 1–662.
Rabinovich, E. M. (1985), *J. Mater. Sci. 20,* 4259–4297.
Roy, D. M., Faile, S. P., Tuttle, O. F. (1964), *Am. Ceram. Soc. Bull. 43,* 291 (Abstract only).
Roy, R., Suwa, Y., Komarneni, S. (1986), in: *Science of Ceramic Chemical Processing:* Hench, L. L., Ulrich, D. R. (Eds.). New York: Wiley, pp. 247–258.
Roy, R., Komarneni, S., Roy, D. M. (1984), "Multiphasic Ceramic Composites Made by Sol-Gel Technique", in: *Better Ceramics Through Chemistry,* Vol. 32: Brinker, C. J., Clark, D. E., Ulrich, D. R. (Eds.). *Mat. Res. Soc.,* p. 347.
Ruhl, R. C. (1967), *Mat. Sci. Eng. 1,* 313–320.
Sakka, S. (1982), pp. 129–169, in: *Treatise on Materials Science and Technology,* Vol. 22. Tomozawa, M., Doremus, R. H. (Eds.). New York: Academic Press.
Sakka, S. (Ed.) (1988b), "4th Intern. Workshop Glasses and Glass-Ceramics from Gels, Kyoto, 1987", *J. Non-Cryst. Sol. 100,* 1–554.
Sakka, S. (1988), "Fibers from the Sol-Gel Process", in: *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes:* Klein, L. C. (Ed.). New Jersey: Noyes Publ., pp. 140–161.
Scherer, G. W. (1988), "Theory of Drying Gels", in: *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics:* Mackenzie, J. D., Ulrich, D. R. (Eds.). New York: Wiley, pp. 295–302.
Scherer, G. W., Schultz, P. C. (1983), in: *Glass Science and Technology,* Vol. 1: Uhlmann, D. R., Kreidl, N. J. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 49–103.
Schmidt, H. (1985), *J. Non-Cryst. Sol. 73,* 681.
Schmidt, P. F., Michel, W. (1957), *J. Electrochem. Soc. 104,* 230.
Schmidt, P. F., Owen, A. E. (1964), *J. Electrochem. Soc. 111,* 682.
Schnable, G. L., Schmidt, P. F. (1976), *J. Electrochem. Soc. 123,* 310C.
Scholze, H. (Ed.) (1984), "2nd Intern. Workshop Glasses and Glass-Ceramics from Gels, Würzburg, 1983", *J. Non-Cryst. Sol. 63,* 1–300.
Schott, Jenaer Glaswerk (1968), *French Patent 1537617.*
Schroeder, H. (1969), *Physics of Thin Films 5,* 87–142.
Schultz, P. C. (1975), U.S. Patent 3859073, January 7.
Secrist, D. R., Mackenzie, J. D. (1964), in: *Modern Aspect of the Vitreous State,* Vol. 3: Mackenzie, J. D. (Ed.). London: Butterworths, p. 149–165.
Sowman, H. G. (1988), "Alumina Boria-Silica Ceramic Fibers from the Sol-Gel Process", in: *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes.* Klein, L. C. (Ed.), New York: Noyes Publ., pp. 162–183.
Stoffler, D. (1972), *Fortschr. Mineral. 49,* 50–113.
Stoffler, D. (1974), *Fortschr. Mineral. 51,* 256–289.
Suzuki, T., Anthony, A. (1974), *Mat. Res. Bull. 9,* 745–754.
Tamman, G. (1933), *Der Glaszustand.* Leipzig: Voss.
Tarasevich, M. (1984), *Am. Ceram. Bull. 63,* 500 (abstract only).
Toda, Y., Ogura, T., Masumoto, T., Fukuoka, F., Syono, Y. (1985), in: *Proc. Intern. Conf. of Rapidly Quenched Metals V:* Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.). New York: Elsevier, p. 1755.
Tohge, N., Matsuda, A., Minami, T., Matsuno, Y., Katayama, S., Ikeda, Y. (1988), *J. Non-Cryst. Sol. 100,* 501–505.
Topol, L. E., Hengsteinberg, D. H., Blander, M., Happe, R. A., Richardson, N. L., Nelson, L. S. (1973), *J. Non-Cryst. Sol. 12,* 377–390.
Townsend, P. D., Kelly, J. C., Hartley, N. E. W. (1976), *"Ion Implantation, Sputtering and Their Applications".* New York: Academic Press.
Uhlmann, D. R., Ulrich, D. G. (Eds.) (1990), *Ultrastructure Processing of Ceramics,* New York: Wiley.
United Technologies Research Center (1976), in: *Machine Design,* April 18, 6; *Optical Spectra,* April, 22.
Veltri, R. D., Breinan, E. M., McCarthy, G. P., Galasso, F. S. (1979), *J. Mater. Sci. 14,* 3000–3002.
Vermilyea, D. A. (1960), in: *Non-Crystalline Solids:* Frechette, V. D. (Ed.). New York: Wiley, p. 328–347.

Wackerle, J. (1962). *J. Appl. Phys. 33*, 922–937.
Wullaert, R. A. (1964), in: *Effects of Radiation on Materials and Components*. New York: Van Nostrand Reinhold, pp. 277–402.
Yamada, S., Sato, H. (1962), *Nature 193*, 261.
Yeh, X. L., Samwer, K., Johnson, W. L. (1983), *Appl. Phys. Lett. 42*, 242.
Young, L. (1961), *Anodic Oxide Films*. New York: Academic Press.
Zarzycki, J. (1982 a), *Les Verres et l'Etat Vitreux*. Paris: Masson.
Zarzycki, J. (1982 b), "Nucleation in Glasses from Gels", in: *Advances in Ceramics 4*, 204. Columbus: Amer. Cer. Soc.
Zarzycki, J. (1984), "Processing of Gel Glasses", in: *Glass Science and Technology*, Vol. 2. Uhlmann, D. R., Kreidl, N. J. (Eds.). New York: Academic, pp. 209–249.
Zarzycki, J. (Ed.) (1986), "3rd Intern. Workshop Glasses and Glass-Ceramics fom Gels, Montpellier. 1985". *J. Non-Cryst. Sol. 82*, 1–436.
Zarzycki, J. (1987 a), "Advanced Glass by Sol-Gel Process", in: *Proc. First Intern. Symposium on New Glass., Tokyo, Japan*. Tokyo: The Association of New Glass Industries (Ed.), pp. 35–42.
Zarzycki, J. (1987 b), *J. Non-Cryst. Sol. 95–96*, 173.
Zarzycki, J. (1988), *J. Non-Cryst. Sol. 100*, 359–363.
Zarzycki, J. (1991), "Sonogels – Development and Perspectives", in: *Ultrastructure Processing of Ceramics*: Uhlmann, D. R., Ulrich, D. G. (Eds.). New York: Wiley (in press).
Zarzycki, J., Naudin, F. (1967), *Phys. Chem. Glasses 8*, 11–18.
Zarzycki, J., Prassas, M., Phalippou, J. (1982), *J. Mater. Sci. 17*, 3371–3379 (Published by Chapman and Hall).

## 一般阅读资料

Brinker, C. Y., Scherer, G. W. (1990), *Sol-Gel Science*, San Diego: Academic Press.
Gottardi, V. (Ed.) (1982), *J. Non Cryst. Sol. 48*, 1–230.
Hermann, H., (Ed.) (1981), *Ultrarapid Quenching of Liquid Alloys*, Vol. 20, *Treatise on Materials Science and Technology*, New York: Academic Press
Weeks, R. A., Kinser, D. L., Kordas, G., (Eds.) (1985), *J. Non Cryst. Sol. 71*, 1–456.
Weeks, R. A., Kinser, D. L. (Eds.) (1989), *Diffusion and Defect Data 53 (4)*, 920.
Zarzycki, J. (1991), *Glasses and The Vitreous State*. Cambridge: Cambridge University Press.

See also the following references listed in Sec. 2.8: Brinker et al. (1984), Brinker et al. (1986), Hench and Ulrich (1984), Hench and Ulrich (1986), Holland (1956), Iler (1979), Mackenzie and Ulrich (1988), Pye et al. (1984), Sakka (1988 h), Scholze (1984), Zarzycki (1986).

# 3 玻璃形成和弛豫

George W. Scherer
E. I. DuPont de Nemours & Co., Wilmington, DE, U. S. A.
(胡丽丽 译 姜中宏 校)

## 目录

## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $A$ | 常数 |
| $a$ | 系数，半径 |
| $a(T)$ | 位移函数 |
| $B$ | 常数 |
| $b$ | 系数 |
| $c_p$ | 等压热容 |
| $D$ | 传输系数 |
| $d$ | 空间尺寸 |
| $D_c$ | 界面传输动力学系数 |
| $D_L$ | 晶格扩散系数 |
| $E$ | 杨氏模量 |
| $\Delta E$ | 激活能 |
| $e_n$ | 包含$n$个单位的晶胚 |
| $f$ | 界面位置因子 |
| $f(\theta)$ | $\theta$的函数 |
| $g(v)$ | $v$的函数 |
| $G$ | 剪切模量 |
| $\Delta g$ | 自由能变化 |
| $\Delta g_D$ | 传输激活障垒 |
| $\Delta g_n$ | 含$n$个单体的晶胚形成自由能 |

$\Delta g_v$　单位体积晶体和液体的自由能差
$G_d$　延迟弹性应变
$H$　热焓
$h$　普朗克常量
$h(T)$　$T$ 的函数
$h$　磁场
$h_f$　摩尔(molar)熔解热
$I_u$　均匀形核速率
$J_1$　切变柔量或蠕变柔量
$J_2$　膨胀柔量
$K$　体模量
$K(T)$　温度的函数
$k_B$　玻尔兹曼常量
$k_n$　添加和减少一个单体的速率常数
$K_p$　常数
$l$　封接厚度
$L_{ij}$　唯象传输系数
$m_i$　在"上"位的邻居数
$M_p$　性质 $p$ 的弛豫函数
$n$　单位体积液相中的气孔数
$n$　刚度比
$n^*$　尺寸大于 $r^*$ 的晶胚数
$N_1$　留在液相中的单体数目
$N_A$　阿伏伽德罗(Avogadro)常量
$n_d$　$T_x$ 温度下平衡液相的折射率
$N_n$　有 $n$ 个单体的晶胚数
$n_v$　单位体积中成核相的分子数目
$P$　压力
$q$　冷却速率
$q_h$　加热速率
$\mathbf{r}$　距离矢量
$R(\xi)$　双轴弛豫函数
$r, r^*$　半径,临界半径
$R_c$　临界冷却速率
$R_g$　理想气体常数
$S$　界面面积
$S_c$　构型熵
$s_f$　熔化熵

| | |
|---|---|
| $T$ | 温度 |
| $t$ | 时间 |
| $T_{fV}$ | 体积 $V$ 的假想温度 |
| $T_f$ | 假想温度 |
| $T_g$ | 玻璃转变温度 |
| $T_K$ | Kauzmann 温度 |
| $T_L$ | 液相线温度 |
| $t_n$ | 对应“鼻子”法的时间 |
| $T_n$ | 对应“鼻子”法的温度 |
| $T_r$ | 约化温度 |
| $T_R$ | 室温 |
| $T_s$ | 设定温度 |
| $T_x$ | 交叉试验温度 |
| $u$ | 生长速率 |
| $V$ | 体积 |
| $v$ | 体积分数 |
| $V_m$ | 摩尔体积 |
| $w$ | 封接宽度 |
| $w_k$ | 权重因子 |
| $W^*$ | 成核热力学障垒 |
| $W, W_0$ | 弛豫速率,初始弛豫速率 |
| $x$ | 非线性参数 |
| $x, y, z$ | 应力轴 |
| $z$ | 分子数 |
| $Z_1, \cdots, Z_N$ | 序参数组 |
| $\alpha$ | 热膨胀系数 |
| $\beta$ | 大小在 0 到 1 之间的幂指数 |
| $\gamma$ | 接近 1 的常数 |
| $\gamma_{SL}, \gamma_{LV}$ | 界面能(固相/液相,液相/蒸气相) |
| $\delta$ | 系列能垒的高度 |
| $\varepsilon$ | 体积应变 |
| $\eta$ | 黏度 |
| $\theta$ | 晶体和非均匀成核的接触角 |
| $\chi$ | 等温压缩率 |
| $\lambda$ | 扩散体跳跃距离尺寸 |
| $\Delta\mu$ | 每一分子阻碍重排势垒 |
| $\nu$ | 振动频率,泊松比 |
| $\Pi_{TP}$ | Prigogine-Defay 比 |

| | |
|---|---|
| $\rho$ | 相对密度,格位密度 |
| $\sigma$ | 静应力(或膨胀应力) |
| $\sigma_i$ | 自旋态 |
| $\tau$ | 过渡成核的持续时间 |
| $\tau$ | 弛豫时间 |
| $\tau_u$ | 单轴弛豫时间 |
| $\Phi_1(t),\Phi_2(t)$ | 函数 |
| $\omega$ | 试验频率 |
| $\omega(r)$ | 能量转换速率 |
| $\omega_c$ | 特征时间 |
| AG | Adam-Gibbs |
| CRS | 协同重排子系统 |
| KWW | Kohlrausch-William-Watts |
| PFT | 部分假想温度 |
| SR | 结构弛豫 |
| TRS | 简单热流变 |
| TTT | 时间-温度-转变 |
| VE | 粘弹性 |
| VFT | Vogel-Fulcber-Tamman |

• p. 124 •

## 3.1 引　　言

当液体冷却到液相线温度 $T_L$ 以下后，它进入一种亚稳平衡态。如果成核热力学障碍能够被克服，将形成平衡晶相。这时系统的体积出现如图 3-1 所示的不连续变化。在第 3.2 节我们简要地回顾成核和生长的理论，建立冷却过程中控制析晶的参数。目的是为预测临界冷却速率，这一速率是抑制可测量析晶度形成的最小冷却速率。

当然如前一章所述，玻璃也可以用从熔体冷却以外的其它许多方法形成。在第 3.3 节我们研讨从粉末体或凝胶烧结成致密玻璃体的问题。在烧结过程中，析晶度对热过程相对来说是不敏感的，但它却与微孔尺寸和所加压力关系密切。

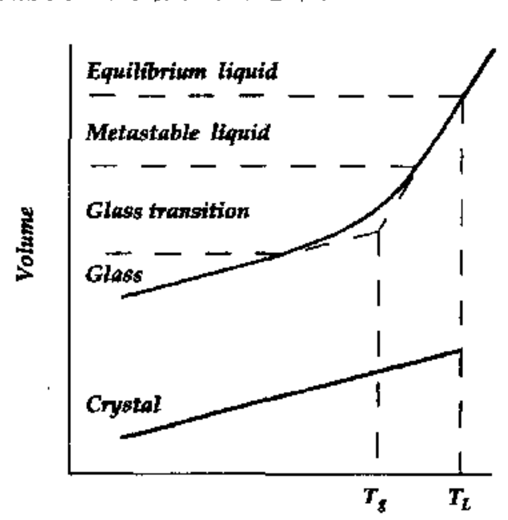



图 3-1　液体冷却过程中的体积变化。如果晶体很容易成核，在液相线温度 $T_L$ 即发生体积不连续变化，否则液体保持亚稳态直到玻璃转变温度，在这一温度从动力学角度结构重排停止。进一步的体积收缩是像晶体中一样围绕固定位置上原子振动的幅度减小引起的。因此这段斜率对玻璃和晶体均相似

如果没有发生成核，在 $T_L$ 温度以下液相保持亚稳平衡态，并以相应于平衡液相热收缩系数的高速率收缩。在较低温度下，液体中原子移动性减弱，最终原子被固定在某一位置。这发生在玻璃转变温度范围内。玻璃转变将在第 3.4 节中讨论。玻璃转变温度 $T_g$ 通常定义为玻璃和亚稳液相区延伸线的交点(见图 3-1)。

在玻璃转变区内，液体的性质随时间以人们可测定的速率发生变化，这对冷却过程中应力发展有重要意义。尤其是在含复合体的玻璃中。因为控制应力弛豫的黏度是时间和温度的函数。这个问题在第 3.5 节中讨论。

## 3.2　从熔体形成玻璃

玻璃是典型的远高于 $T_L$ 温度的多组分均匀液体经冷却到 $T_g$ 温度以下形成的。冷却速率必须足够大以抑制晶体的形成。临界冷却速率取决于形核和生长动力学，因此我们从这些过程的标准理论开始讨论。

• p. 125 •

### 3.2.1　晶体的成核

#### 3.2.1.1　均匀成核

成核阻力来自子晶体和液相之间的界面能。形成一个半径为 $r$ 的球形晶体的自由能变化 $\Delta g$ 由下式给出(Uhlmann 和 Chalmers，1965；Christian，1975)：

$$\Delta g = -(4\pi/3)r^3\Delta g_v + 4\pi r^2\gamma_{SL} \tag{3-1}$$

式中 $\Delta g$ 是单位体积中晶体和液体的自由能之差。这一能量被消耗于形成界面。小晶体的高表体比阻碍了生长。在临界半径 $r^*$ 达到能量平衡。

此时

$$\left.\frac{d\Delta g}{dr}\right|_{r=r^*} = 0 \tag{3-2}$$

尺寸小于 $r^*$ 的晶体称之为晶胚,因为它的 $d\Delta g/dr>0$,所以这种晶胚往往会消失。尺寸大于 $r^*$ 的称之为晶核,因为其 $d\Delta g/dr<0$,它们将迅速长大。把式(3-1)代入式(3-2)可得出临界晶体半径尺寸为

$$r^* = 2\gamma_{SL}/\Delta g_v \tag{3-3}$$

界面能与摩尔溶解热 $\Delta h_f$ 的关系可用下式表达(Turnbull,1964):

$$\gamma_{SL} \approx \frac{1}{2}\frac{\Delta h_f}{N_A^{1/3}V_m^{2/3}} \tag{3-4}$$

式中 $N_A$ 是阿伏伽德罗常量,$V_m$ 是摩尔体积。自由能变化可由下式给出(Hoffman,1958):

$$\Delta g \approx \Delta h_f T_r(1-T_r)/V_m \tag{3-5}$$

式中 $T_r$ 是简化温度,$T_r=T/T_L^*$,我们将看到最大的形核速率发生在 $0.5<T_r<0.7$ 范围。把式(3-4)和(3-5)代入式(3-3)可得出临界半径的尺寸为

$$r^* \approx 4(V_m/N_A)^{1/3} \tag{3-6}$$

这正好是晶体化合物的 4 个分子式单位。因此 $r^*=1\text{nm}$。但是在过冷度($T_L-T$)较小时,液体和晶体处于平衡状态,$\Delta g_v=0$,临界晶核的尺寸等于无穷大。因此,这种从液相直接形成晶体的均匀成核只有在过冷度较大时才会发生。

晶胚可以看作按下面方式形成:

$$e_{n-1} + e_1 \underset{k_n^-}{\overset{k_{n-1}^+}{\rightleftharpoons}} e_n \tag{3-7}$$

式中 $e_n$ 是含 $n$ 个单体(例如分子式单位)的晶胚。$k_n$ 是增加或减少一个单体的常数。如果平衡已建立,含 $n$ 个单体的晶胚数 $N_n$ 将是

$$N_n = N_1\exp(-\Delta g_n/k_BT) \tag{3-8}$$

式中 $N_1$ 是留在液相中单体的数目,$\Delta g_n$ 是形成一个含 $n$ 个单体的晶胚的自由能。但是平衡并不存在,因为大于临界尺寸($n^*$ 单体,或半径 $r^*$)的晶胚迅速长大,并从体系中脱出。取而代之的是一种稳定状态的形成。在这一稳定状态下式(3-7)中正向反应的速率与时间和 $n$ 无关。在长度为 $\tau$ 的过渡期形核速率增加,与此同时晶胚的稳态分布也建立了。过渡形核动力学可以用 Kashchiev(1969)理论很好地表达。这一事实已被 James(1974)和 Kelton 等(1983)用计算机模拟所证实。

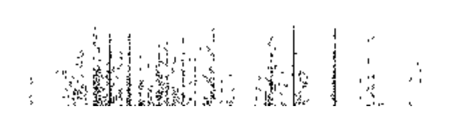
· p. 126 ·

把式(3-6)代入式(3-1),可得出临界晶核的自由能,也即形核热力学位垒

$$\Delta g(r^*) \equiv W^* = \frac{16\pi}{3}\frac{\gamma_{SL}^3}{\Delta g_v^2} \tag{3-9}$$

临界晶核形成速率,或称均匀形核速率($I_V$)可表达成(James,1985;Zanotto 和 James,1985)





$$I_v \approx n_v \nu \exp\left[-\frac{\Delta g_D + W^*}{k_B T}\right] \quad (3\text{-}10)$$

式中 $n_v$ 是每单位体积形核相中分子数或分子式单位数，$\nu$ 是振动频率。$\nu \approx k_B T/h$，$k$ 是玻耳兹曼常数，$h$ 是普朗克常数。$\Delta g_D$ 是越过晶核和液相界面所需的激活能，$W^*$ 是由(3-9)式定义的热力学位垒。经典理论认为界面传输与扩散系数有关：

$$D = \nu\lambda^2 \exp(-\Delta g_D/k_B T) \quad (3\text{-}11)$$

式中 $\lambda$ 是跳跃距离，其数量级相当于原子尺寸。进一步假定扩散速率 $D$ 与黏度($\eta$)可用 Stokes-Einstein 公式表达：

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\lambda\eta} \quad (3\text{-}12)$$

因此

$$I_v = \frac{n_v k_B T}{3\pi\lambda^3\eta}\exp\left(-\frac{W^*}{k_B T}\right) \quad (3\text{-}13)$$

式(3-13)的正确性已被广泛地研究过，其中 James(1985)在这方面做了很好的工作。Rowlands 和 James(1979)从 $Li_2O \cdot 2SiO_2$ 玻璃的析晶研究中总结出下述结论：除了在非常大的过冷度情况下，形核速率对温度的关系可以用上式表达。但是所测量的形核速率比推导结果要大 20 个数量级！后来 Zanotto 和 James(1985)的工作表明，只要黏度值和形核速率在同一玻璃中测定，形核速率对温度的依赖性可以用式(3-13)正确预测，但是 $I_v$ 的数量级仍然误差很大。最后，James(1985)提出在允许 $\gamma_{SL}$ 对温度有很小的(但物理意义上合理的)依赖关系时，预测的 $I_v$ 数量级可以和实际测量值一致。

#### 3.2.1.2 不均匀形核

在大多数实际系统中，晶体是由不均匀形核生成的。在这一过程中，外来物质提供晶核形成的界面。如图 3-2 所示，成核剂(如实验室灰尘，主要是铝硅酸盐)如能提供与晶体的低能界面，它对形核是有效的。在这种情况下形成晶核所需提供的能量较小，形核速率加快。

• p. 127 •

对于一个在平面基板上的圆盖形晶核，非均匀形核阻力可由下式表达(Uhlmann 和 Chalmers，1965)：

$$W_h^* = W^* f(\theta) \quad (3\text{-}14)$$

式中 $f(\theta) = (2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2/4 \quad (3\text{-}15)$

$\theta$ 是晶体和形核非均匀体之间的接触角，如图 3-2 所示，$f(\theta)$ 函数如图 3-3 所示。当接触角小于 90°时，形核阻力明显减少，这使得在比均匀形核更小的过冷度下非均匀形核可以发生。非均匀形核促成在小的过冷度下即可出现晶体，也造成玻璃体的表面容易析晶。图 3-2 中，对于均匀形核，自由表面的存在是不利的。因为固体/蒸汽界面能高。然而，

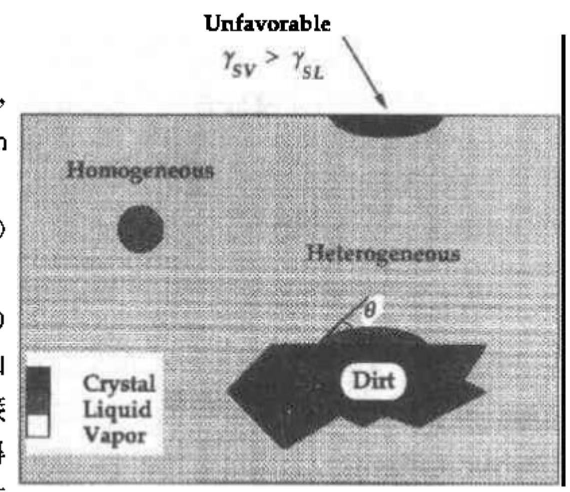



图 3-2 均匀形核和非均匀形核的图解。$\theta$ 是晶体和形核非均匀体之间的接触角

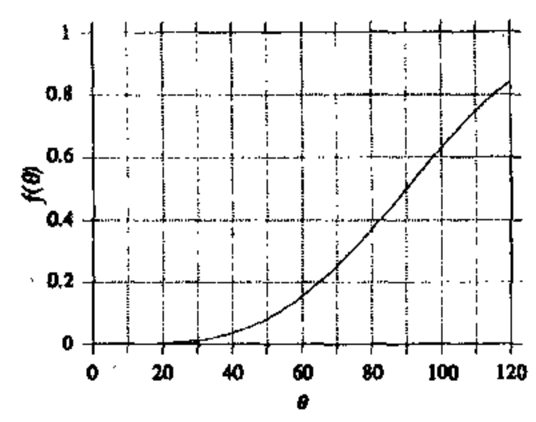



图 3-3　由式(3-15)定义的 $f(\theta)$ 函数，当接触角 $\theta$ 小时会引起形核阻力急剧下降

表面是最容易受外来粒子污染的，这些外来非均质体相是潜在的形核剂。

### 3.2.2　晶体生长

#### 3.2.2.1　界面控制生长

关于晶体生长的标准理论在几篇好的综述中有所讨论(Jackson 等人，1967；Uhlmann，1969，1972a)，当晶体生长是由原子对界面的吸附所控制时，生长速率($u$)可由下式表达：

$$u=\left(\frac{fD_c}{\lambda}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{V_m\Delta g_v}{R_gT}\right)\right] \tag{3-16}$$

式中 $D_c$ 是决定晶体/液体界面移动速率的动力学系数，$f$ 是界面位置因子(即原子在界面上可以附着位置的比例)。方括号中的数值是热力学因子，它决定晶体界面上的原子保持在原位置面不跃迁回到液相的几率。$V_m$ 是摩尔体积，$R_g$ 是理想气体常数，$\Delta g_v$ 是式(3-1)中的自由能。$D_c$ 通常与式(3-11)所表示的 $D$ 值一致，可以近似地用式(3-12)Stokes-Einstein 式表达。

• p. 128 •

如果材料的熔解熵($\Delta S_f=\Delta h_f/T_L$)小于 $2R_g$，那么它具有粗糙液相/晶体界面(Jackson 等，1967)。它的界面位置因子将接近一。在这种情况下，对于小的过冷，式(3-16)可简化为

$$u\approx\left(\frac{D_c}{\lambda}\right)\left(\frac{V_m\Delta g_v}{R_gT}\right)\approx\left(\frac{D_c}{\lambda}\right)\left(\frac{\Delta s_f}{R_g}\right)(1-T_r) \tag{3-17}$$

第二个等式是由式(3-5)导出。假如材料的熔化熵大于 $4R_g$，晶体/液体界面是平滑的，原子在界面上很难吸附。如果生长发生在螺形位错的突出部分，$f$ 随过冷度成比例增加：

$$f\approx\left(\frac{\lambda\Delta s_f}{4\pi\gamma_{SL}V_m}\right)(1-T_r) \tag{3-18}$$

如果生长是以在平滑界面上形成盘片状晶核向前推进，生长速率可由下式表达：

$$u=AD_c\exp\left(-\frac{B}{T_r(1-T_r)}\right) \tag{3-19}$$

式中 $A$ 和 $B$ 是常数(Hillig，1966)。

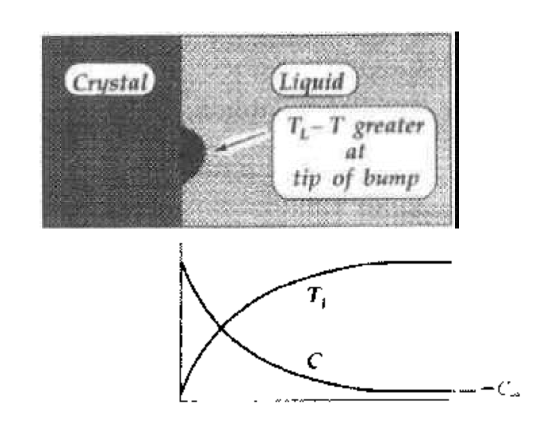
#### 3.2.2.2　扩散控制生长

在许多系统中，生长不是由吸附动力学所决定。在迅速析晶的材料，如金属中，生长是由熔化热从界面的传输速率所制约。在多组分系统(包括许多有商业和地质学意义的氧化物)，限制晶体生长的关键一步可能是溶质的扩散。被排出的热量或溶质堆积于界面，减少了析晶的驱动力(也即过冷度)。只有在它们被扩散后，生长才能继续进行。随着生长的推进，抑制层厚度增加，因此扩散必须在越来越长的距离中进行，导致生长速率随时间减小，可以用下式表达：

$$u \propto t^{1/2} \quad (3\text{-}20)$$

一旦如图 3-4 所示的扩散层形成后，任何在界面上形成的微扰只要进入过冷度较大的区域，它将迅速生长。这种情况被称为组分过冷(Chalmers,1964)。它说明在扩散控制析晶的系统中，光滑界面的不稳定性。这种系统通常出现树枝状或球状的晶体形貌，后一种球状形貌是由源于同一点的树枝针组成。树枝状生长的一个重要特征是生长速率恒定，它不遵从式(3-20)。原因是树枝的顶端不断地移向未受污染的液相，因此扩散发生在厚度恒定的区域内，而不是厚度增加的区域中(Christian,1975)。

• p. 129 •



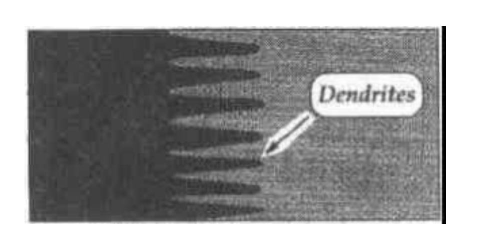




图 3-4 扩散控制生长示意图。堆积在晶体/液体界面的溶质会减少生长驱动力($T_L-T$)，界面微扰进入过冷度更大的区域。它的生长速率加快，打破了原有的平面界面。无论是热量还是溶质作为扩散物质均有同样现象

### 3.2.3 玻璃形成动力学

关于某些特定成分形成玻璃的能力人们已经提出了许多观点。Uhlmann 和 Yinnon(1983)以及 Gutzow(1985)等人对这些观点作了较详细的综述。对于某些材料，建立在原子尺寸比例、键强度、或其它结构参数上的规则是合适的。而对另一些材料，这一规则却不适用。这些方法是不符合逻辑的。因为玻璃形成是一动力学现象。在冷却足够慢时氧化硅也可析晶。相反，在冷速足够大时，水也可以形成玻璃相。对于一给定物质，回答它是否是玻璃形成体是不对的，答案应该是"原则上是"。因为任何液相只要冷却速率足够快均可形成玻璃。

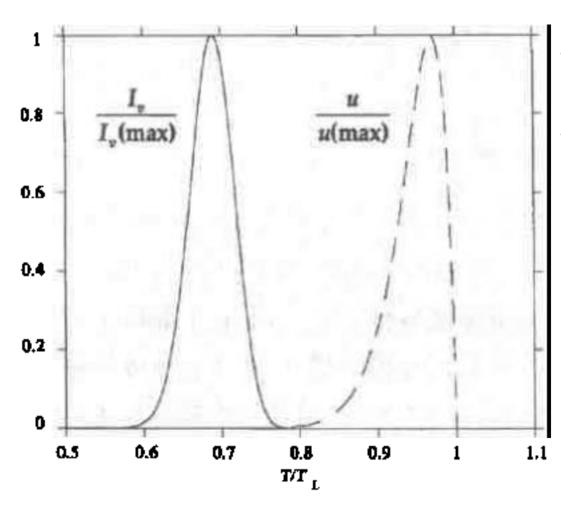



图 3-5 从标准理论计算得出的 $SiO_2$ 形核和生长速率[使用的参数出自 MacFarlane(1982)]

Dietzel 和 Wickert(1956)用最大析晶速率的倒数来定义玻璃形成体的性质。这一定义在各物质的液相形核行为可比的前提下是适用的，但实际上各物质间液相形核行为是不可比的。生长速率与控制形核阻力的界面能无关，因此容易析晶的液相可能很难形核。Turnbull(1969)提出玻璃形成的条件是不存在任何形核：

$$V\int_0^t I_v \mathrm{d}t < 1 \quad (3\text{-}21)$$

式中 $V$ 是样品体积，当然这是一个严格的定义。因为它保证玻璃中无任何晶体存在。但是当 Vreeswijk 等人(1974)用这一定义计算时发现，$SiO_2$ 形成玻璃的冷却速率要比

$GeO_2$ 快 $10^{10}$倍，$As_2O_3$ 必须在 $10^7$℃/S 的冷却速率下才能形成玻璃。这些结论显然与实验结果不相符。图 3-5 说明了这一方法的错误之处。对于许多材料，形核和析晶的温度区域是不重叠的。实际上有些体积中晶核的形成很难避免，但是晶核却很难生长到有意义的尺寸*。

· p. 130 ·

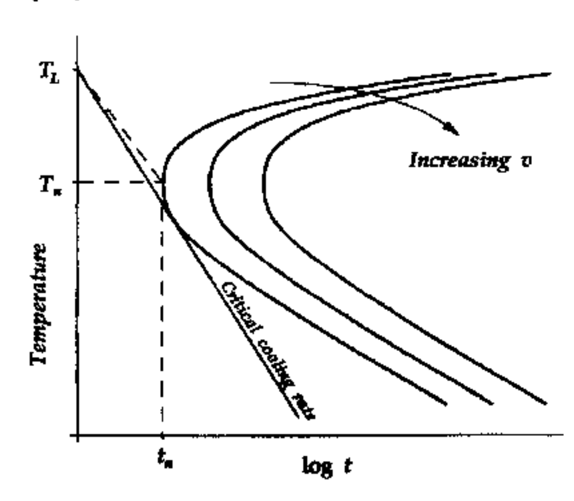



图 3-6 TTT 曲线。横坐标代表在各温度下形成一定体积分数的晶体 $v$ 所需时间。临界冷却速率($R_c$)是避免和曲线相交的最小冷却速率。曲线的鼻子，对应时间 $t_n$ 和温度 $T_n$是析晶转变最快的点。鼻子方法应用近似值 $R_c \approx (T_L - T_n)/t_n$，式中 $T_L$ 是液相线温度

### 3.2.3.1 临界冷却速率

最有代表性的预测玻璃形成的方法是由 Uhlmann(1972h)提出的时间-温度-转变率(TTT)图的设想。TTT 曲线如图 3-6 所示。该曲线定义了在任意温度下形成特定体积分数的晶体 $v$ 所需的时间。Uhlmann 选择了 $v=10^{-6}$这一体积分数，它代表现有技术条件下可测晶体的极限体积。随后我们将发现，结果对 $v$ 大小的选择并不敏感。因此玻璃被定义为一种含少量晶体的物质。临界冷却速率($R_c$)是用 TTT 曲线计算而得，它是形成玻璃态的最小冷却速率。在玻璃形成体和非玻璃形成体之间无明确的界线，取而代之的是用 $R_c$ 定义液相的玻璃形成倾向。TTT 曲线是从 Johnson-Mehl-Avrami 理论(Christain，1975)计算而得。这一理论将 $v$ 和形核速率($I_v$)和生长速率($u$)联系在一起：

$$v = 1 - \exp\left[-\left(\frac{4\pi}{3}\right)\int_0^t I_v\left(\int_{t'}^t u\,dt''\right)^3 dt'\right] \tag{3-22}$$

在等温条件下，$I$ 和 $u$ 是常数时，上式可以简化成：

$$v = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3}I_v u^3 t^4\right] \tag{3-23}$$

或者当 $v$ 很小时，

$$v \approx \frac{\pi}{3}I_v u^3 t^4 \tag{3-24}$$

这一表达式经过一定修正(Christian，1975)可以用于生长速率不是常数的情况(例如在扩散控制生长的情况下，$u \propto t^{-1/2}$)，或生长各向异性的情况(如晶体以针状或片状生长)。当然在非均匀形核和过渡形核占主导的情形下，也必须加以修正，这些将在下面给予讨论。

TTT 曲线可以用式(3-24)和测量或计算出的 $I_v$ 和 $u$ 值来建立，这样的曲线代表等温析晶。但是我们感兴趣的是恒定冷却速率下的析晶。一种保守的估算临界冷却速率的方法是“鼻子法”：

---

* 冷却和再加热时情况可能很不一样。在冷却中，经过生长速率极大值对应的温度区域时，临界晶核的数目几乎为零。而在再加热过程中，却有许多晶核存在，它们是在冷却经过形核率高的温度区时形成的。

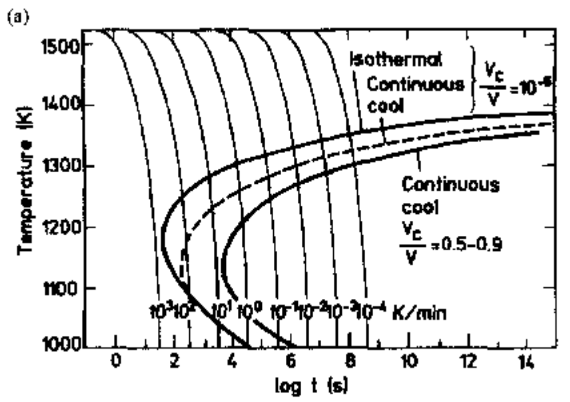
$$R_c \approx (T_L - T_n)/t_n \tag{3-25}$$

式中 $T_n$ 和 $t_n$ 是 TTT 曲线(图 3-6)鼻子处对应的温度和时间。曲线的鼻子代表液体转变成晶体的最快速率。式(3-25)代表的是假定 $T_L$ 和 $T_n$ 的温度区域中析晶速率与鼻子处相同所需要的冷却速率。这样估算的 $R_c$ 值,在采用测量的 $u$,$\eta$ 和 $W^*$ 的情况下,通常与实验值在数量级上是一致的(Uhlmann 和 Yinnon,1983)。在用此近似方法计算形成金属玻璃的 $R_c$ 时,也取得了同样的结果(Davies,1976,Ramachandrarao 等,1977;Tanner 和 Ray,1979;Vil'kovskii,1988)。

• p. 131 •

3.2.3.2 非等温分析

改进的估算 $R_c$ 的方法是在适当考虑恒定冷却处理中不同温度下的转变率而得出的,而不是用鼻子法。Grange 和 Kiefer (1941)提出了一种简单的用等温 TTT 图来描述恒定冷却过程的方法。它假定冷却过程中存在较小的温度间隔,从时间 $t_1$ 的 $T_1$ 到时间 $t_2$ 和 $T_2$,析晶量等于等温条件下 $(T_1+T_2)/2$ 温度下在时间 $t_2-t_1$ 内形成的析晶量。Onotato 和 Uhlmann(1976)用这种方法计算了在恒定冷却速率($dT/dt$=常数)或对数速率($dT/d(\ln t)$=常数)下的曲线,得出了图 3-7 所示的结果。



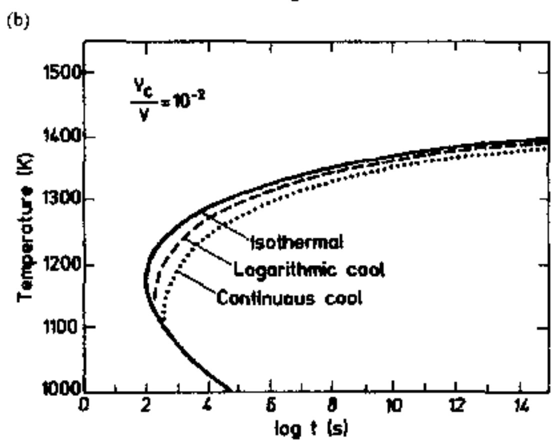




图 3-7 (a)$v=10^{-6}$时等温和恒速的 TTT 曲线,以及用编号为 79155 月球玻璃(多组分硅酸盐)计算 $v=0.5\sim0.9$ 的 TTT 曲线。(b)多组元硅酸盐玻璃(编号为 15286 的月球玻璃)等温 TTT 曲线和非等温曲线,恒速连续冷却或恒定对数冷却速率。所有情况 $v=0.01$[取自 Uhlmann 和 Yinnon (1983)]

图 3-7 中下降曲线代表各恒定冷却速率,那条刚刚离开鼻子曲线对应的速率为 $R_c$,在恒定冷却速率下,$R_c$ 比恒温情形下小些,但是两者之差不会大于 10 倍。另外请注意 $R_c$ 对 $v$ 的大小并不敏感。当 $v$ 的数值改变 $5\times10^5$ 倍时,$R_c$ 的变化只有 20 倍。图 3-7(b)表明,许多大物体上的对数冷却速率的 TTT 曲线介于等温和恒定冷却速率的曲线之间。更严格的非等温分析法是由 Hopper 等人(1974)提出的。这种方法可以用给定的冷却处理预测晶体尺寸的分布或由测定的尺寸分布推断冷却速率,它用式(3-22)计算 $R_c$。MacFarland(1982)提出了一种建立在加和法概念上的更简单的方法,这种方法认为转变率取决于当前系统的状态(也即 $v$ 和 $T$)而不依赖于热历史,因此得出(Cahn,1956):

• p. 132 •

$$\frac{dv}{dt} = h(T)/g(v) \tag{3-26}$$

式中 $h$ 和 $g$ 分别仅仅是 $T$ 和 $\upsilon$ 的函数。MacFarland(1982)认为式(3-24)可以写成：

$$\upsilon=\left(\frac{t}{K(T)}\right)^4 \tag{3-27}$$

当加和法成立时，对于 $q=\mathrm{d}T/\mathrm{d}t=$ 常数，式(3-27)变成：

$$\upsilon=\left(\int_0^t\frac{\mathrm{d}t'}{K(T(t'))}\right)^4=\left(\frac{1}{q}\int_{T_L}^{T}\frac{\mathrm{d}T'}{K(T')}\right)^4 \tag{3-28}$$

$\upsilon$ 可以很快估算出。但是如 Cahn(1956)所指出的那样，当 $I_v$ 和 $u$ 均与温度相关时，式(3-26)并不成立。因此它不能用于描述均匀形核和生长共同发生的情况。但是它可以用于在恒定晶核情况下的晶体生长，如非均匀形核占主导的情形。(它也适用于 $I_v$ 和 $u$ 对温度有同样依赖关系的情形，即 $I_v \propto u$，但目前还没有发现有这种情况存在。图 3-5 代表典型的温度依赖曲线。)Weinberg 和 Zanotto(1989b)比较了式(3-22)和式(3-28)的预测结果，发现在均匀形核情况下，它们的预测结果很不一样。然而因为 $R_c$ 取决于 $\upsilon^{1/4}$，$\upsilon$ 的 $10^3$ 误差只会引起 $R_c$ 一个数量级的误差。

#### 3.2.3.3 简化模型

实际上直接测定 $R_c$ 比从许多数据计算它，或从鼻子法获得它来得容易，因此 Uhlmann 等(1979)研究了许多仅用有限数据计算 $R_c$ 的方法。其中之一是用式(3-24)计算 $t_n$，式(3-16)计算 $u$，式(3-13)计算 $I_v$，(3-5)式计算 $\Delta g_v$。传递系数是从式(3-12)Stokes-Einstein 方程获得。建立在大量材料的经验统计上，鼻子温度的经验公式为：

$$T_n \approx 0.77T_L \tag{3-29}$$

利用这些近似以及式(3-24)，(3-25)，Uhlmann 和 Yinnon(1983)推导出：

$$R_c \approx \frac{aT_L^2}{\eta_n}\exp(-0.212b)\cdot\left[1-\exp\left(-\frac{0.3\Delta s_f}{R_g}\right)\right]^{3/4} \tag{3-30}$$

式中 $a=0.04\mathrm{J/(cm^3\cdot K)}$，$\eta_n$ 是 $0.77T_L$ 处的黏度，$b$ 对应简化温度 $T_r=0.8$ 时的形核阻力：

$$b=\frac{W^*|_{T_r=0.8}}{0.8k_BT_L} \tag{3-31}$$

从式(3-30)计算所得 $R_c$ 与实验所测数据是在一个数量级范围内。结果几乎和用更严格的方法推导出的 $R_c$ 一样好。当然选择好 $b$ 值非常重要。因为 $b$ 值在 15%～20%范围的变化将导致 $R_c$ 值 10 倍的变化。

在假定均匀形核和界面控制生长的前提下，简化分析的效果特别好。非均匀形核的存在会影响形核阻力的大小，但不影响公式的形式，它对转变率确有较大影响。对此我们将在随后讨论。实际测定 $R_c$ 值的再现性表明非均匀形核是少量的或者样品以一固定方式受污染。

· p. 133 ·

在许多已研究的系统中，生长是受扩散控制的。也就是说式(3-16)预测 $T_n$ 附近树枝状晶体生长速率是正确的(Uhlmann 和 Yinnon，1983)。这不一定被看作为先决条件。但是，值得注意的是 Magill 等人(1973)在对许多有机玻璃形成体进行研究之后指出，这些有机玻璃形成体的晶体生长速率均可以归纳到一条 $u(T)/u(T_{max})$ 对应 $(T-T_\infty)/(T_L-$

$T_\infty$)的主曲线中。其中 $T_{max}$是最大生长速率对应的温度，$T_\infty$是一个与玻璃转变温度有关的参数。Dearnley(1983)进一步指出许多矿物质(玄武岩，斜长石和透辉石)的晶体生长速率也可用同一曲线来表达。有机系统可能是由界面生长控制的，但是矿物质生长几乎是由扩散控制的。然面，尽管这些物质的 $T_L$ 在几百度范围变化，所有这些物质均有相似的 $u$ 对温度的依赖性。

3.2.3.4 非均匀和过渡成核

Onorato 和 Uhlmann(1976)，Yinnon 和 Uhlmann(1981)研究了非均匀形核对 TTT 曲线的影响。后者用式(3-13)和(3-14)对不同接触角 $\theta$ 的非均匀形核的作用进行了计算。图 3-8 所示的 TTT 图是建立在用式(3-22)对钙长石($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)和有机玻璃形成体邻三联苯的晶体生长速率测定值得出的。从图中可以看出，$\theta<100°$的非均匀形核将引起临界冷却速率的急剧下降。因为这些非均匀核使得在晶体生长很快的温度区域形核成为可能。当存在许多不同接触角的非均匀核时，$\theta$ 最小的核将在冷却过程中最先被消耗掉，而 $\theta$ 较大的在较大过冷度下变得更重要。

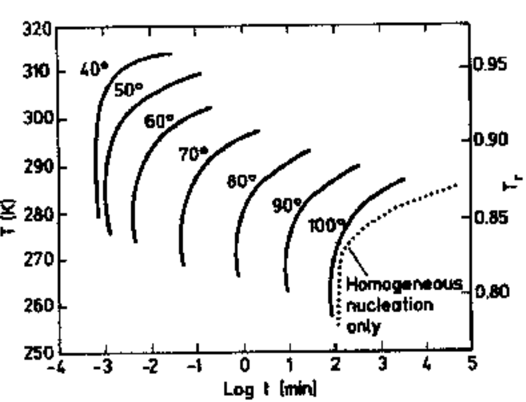



图 3-8 邻三联苯在不同接触角下均匀+体内非均匀形核的连续冷却曲线，以及均匀形核情况下的连续冷却曲线。该曲线由式(3-22)计算而得。出自 Uhlmann 和 Yinnon(1983)

Uhlmann(1972b)得出过渡形核对 $R_c$ 的计算影响可以忽略不计，因为时间间隔为 $\tau$ 的过渡期相对于$(T_L-T_n)/R_c$ 来说通常较小。Gutzow(1985)用 Kashchiev(1969)关于过渡形核的理论修正了式(3-24)，对于各向同性等温生长，得出：

$$t \approx \frac{\tau}{10} + \left(\frac{3v}{\pi I_v u^3}\right) \tag{3-32}$$

· p. 134 ·

当存在很有效的非均匀核时，过渡效应很明显，在这种情形下要求高的临界冷却速率。Kelton 和 Greer(1986)用数值法面不是 Johnson-Mehl-Avrami 方法直接模拟了晶簇的生长。他们发现对于 $Li_2O \cdot 2SiO_2$ 过渡形核效应不明显，$Li_2O \cdot 2SiO_2$ 是一个好的玻璃形成物质($R_c \approx 3.8$K/s)。对于较差的玻璃形成物质$(Au_{85}Cu_{15})_{77}Si_9C_7O_{14}$($R_c \approx 10^4$K/s)过渡形核效应也很小。然而对于 $Au_{81}Si_{19}$，考虑了过渡形核效应的计算得出 $R_c \approx 10^5$K/s，而稳态计算得出 $R_c \approx 2.4 \times 10^7$K/s。因此当临界冷却速率较高时，过渡效应变得重要起来，如果忽略它将会导致对 $R_c$ 的不正确估算(参见第 15 卷第 9 章 9.3.3 节)。

3.2.3.5 有利于玻璃形成的因素

动力学分析表明下列因素对于减小临界冷却速率是很重要的(Uhlmann 和 Yinnon，1983)：

1) 在熔点或液相线温度的黏度高(有如硅酸盐液体的特性)，或随过冷度增加黏度迅速上升(像有机玻璃形成体那样)。因为 $I_v$ 和 $u$ 均与黏度 $\eta$ 成反比。

2）较高的 $T_g/T_L$ 值，因为形成玻璃需要从 $T_L$ 冷却到 $T_g$（这点几乎明显地与第 1 因素密切相关）。

3）无非均匀形核。

4）高的均匀形核阻力。

5）晶体和液相的成分差别大，因为这样晶体生长困难。这一条件加上较小的 $T_g/T_L$ 比，比较常见于共晶成分点。金属玻璃通常靠近共晶点。

6）非对称分子（例如邻三联苯）阻止晶体生长。

（另请参阅第 15 卷第 9 章 9.3.2 和 9.3.3 节）

## 3.3 烧结和析晶

正如第 2 章所指出，玻璃可以从冷却熔体以外的方式形成。这其中之一就是最近一些年来得到重视的溶胶凝胶过程。这一过程用湿化学方法制备无机凝胶，然后烧结形成致密陶瓷（Brinker 和 Scherer，1990）。在这一部分我们讨论决定烧结产物是成晶体还是保持玻璃态的因素。这一问题和前面部分的讨论密切相关，所不同的只是这里玻璃态是从低温通过凝胶的加热而获得，而前面它是从熔体的冷却得到的。

### 3.3.1 烧结

多孔玻璃具有等于 $\gamma_{LV}S$ 的过剩能量，其中 $\gamma_{LV}$ 是液体/蒸气界面能，$S$ 是界面面积。假如物质被加热到较高温度，在这一温度下原子有足够的移动性，这一能量将是致密化的驱动力。通过粘流或表面能驱动的扩散而减少气孔率的过程称为烧结。如 Rabinovin（1985）所指出，这一过程已用于生产不同的玻璃体。在溶胶凝胶过程中，由于表面积通常很大（300－1000m²/g），导致烧结可以在相当低的温度下进行，这为那些从高温熔体法制备时容易析晶或分相的玻璃提供了一种途径。例如 Yamane 和 Kojima（1981）制备了透明的硅酸锶系统。因为这一系统的许多成分直到 2000℃均落在一个稳定的分相区内，因此从熔解法几乎不可能得到透明玻璃。另一方面，钠硅玻璃可以从熔体冷却获得，却不能从烧结法获得。因为它的多孔凝胶析晶太快（Prassas 和 Hencb，1984）。

• p. 135 •

在玻璃态物质中烧结是通过粘流发生的。Frenkel（1945）首先提出了这一过程的动力学模型。他指出由于界面减少所获得的能量必须等于发生粘流所需的能量。许多模型都是建立在这一原则上的，不同的仅在于对孔的几何形状的假设上（Mackenzie 和 Shuttleworth，1949；Scherer，1977）。Scherer 等最近对这些模型以及它们在凝胶中的应用做了综述（Scherer，1987；Brinker 和 Scherer，1990）。这些模型的预测结果与几何假设关系不大，所得致密化速率可近似用下式表示：

$$\frac{d\rho}{dt} \approx \frac{\gamma_{LV} n^{1/3}}{\eta}, 0.3 < \rho < 0.9 \tag{3-33}$$

式中 $\rho$ 是多孔体的相对密度（孔体积分率＝$1-\rho$），$\eta$ 是黏度，几何参数 $n$ 是液相单位体积中孔的数目。对于一个由半径为 $a$ 的球形粒子组成的物体，一个粒子近似对应一个孔，因此（Scherer，1984b）

$$n \approx \frac{3}{4\pi a^3} \tag{3-34}$$

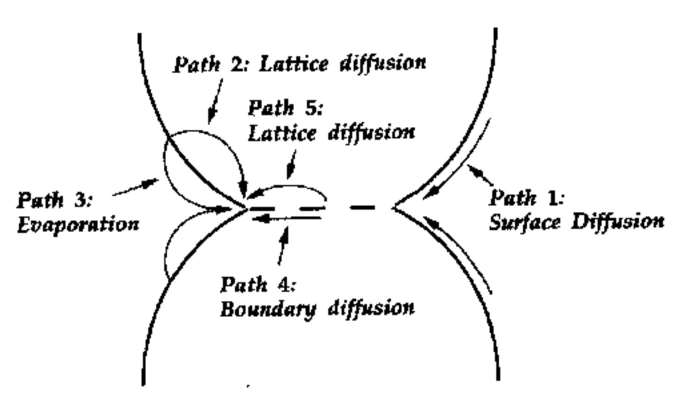



图 3-9　晶粒烧结传送物质示意图。在发生致密化时，处于两个粒子交接平面(颈)上的原子必须被移掉(虚线表示晶界)

晶体物质的烧结更复杂，因为传输可以通过晶格、晶界、粒子表面或通过蒸发和凝聚。如图 3-9 所示，在两个烧结晶体的接触点(也称之为颈)有一个晶粒边界，因为通常晶界不在这里排列，致密化发生时粒子的中心互相靠近，这要求物质从晶界转移到孔隙处。这只能通过沿晶界或晶格的扩散来实现。表面扩散和蒸发/凝聚通过把物质移向颈处来实现减少表面积(这一过程叫粗化)，但是如图 3-10 所示，这些过程不会引起致密化。

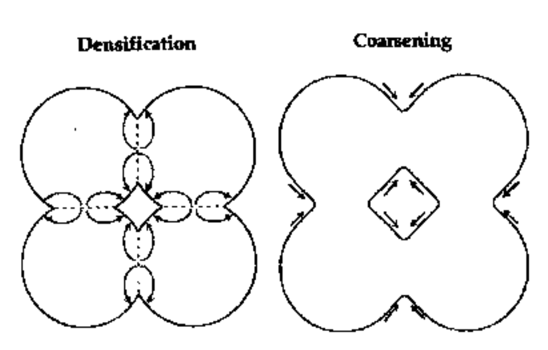



图 3-10　原子从晶界移向孔时形成致密化。原子从粒子表面移向晶界面时形成粗化，这时粒子的中心不互相靠近

人们提出了许多模型来描述一种或多种扩散发生时的烧结动力学。Ashby(1974)提出了一个"地图"模型来表明在某一给定温度范围控制过程的参数。对于我们来说，用一种应用范围广的致密化模型就足够了。这一模型假定扩散是从晶界向晶格的(Coble，1961)。致密化速率由下式给出：

• p. 136 •

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{336 D_L \gamma_{SV} \lambda^3}{k_B T a^3} \tag{3-35}$$

式中 $a$ 是粒子的半径，$D_L$ 是晶格扩散系数，$\gamma_{SV}$是固体/蒸气相的界面能，$\lambda$ 是扩散层的尺寸，为比较粘流和扩散允许的烧结速率，我们用 Stokes-Einstein 公式(3-12)，以 $\eta$ 代替 $D_L$。假设表面能是相似的，由式(3-33)到(3-35)将得出：

$$\frac{d\rho}{dt}\Big|_{\text{diffusion}} \approx \left(\frac{8\lambda}{a}\right)^2 \frac{d\rho}{dt}\Big|_{\text{flow}} \tag{3-36}$$

这表明晶体物质的烧结比玻璃要慢，除非粒子比分子大好几倍。很显然，未发生析晶的物质更容易致密化。这一原则的一个应用实例是 Thomas(1974)的一个实验。他的实验结果表明从非晶态气凝胶可以获得致密的玻璃陶瓷。但其先决条件是在烧结过程中析晶量不大于 5%－10%的体积比。为确立能使玻璃致密化又没有过多析晶形成的热处理条件，必须结合前面讨论过的 TTT 图和粘流烧结动力学二方面的信息。

### 3.3.2 烧结和析晶的竞争

从式(3-33)和(3-34)可以得出通过粘流烧结达到致密化所需时间为

$$\tau_s \approx 1.6a\eta/\gamma_{LV} \tag{3-37}$$

如果$\eta(T)$已知，对于给定大小的粒子可以计算烧结时间。把它和TTT图结合在一起形成图3-11所示曲线，如果烧结曲线不切入TTT曲线，样品可以在析晶前烧结好。TTT图的这一衍生是由Uhlmann等人(1975)提出的。他们对通过物质显微结构的研究推断其热历史很感兴趣。这一结果对于确立在明显析晶发生之前完成烧结处理也是有用的。

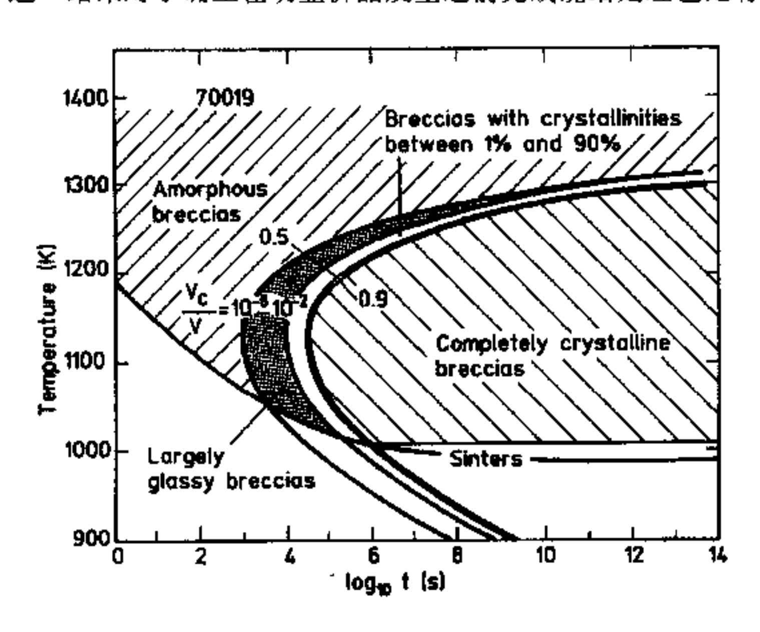



图3-11 月球玻璃在不同析晶度下的等温TTT曲线与烧结时间曲线。角砾岩(breccias)是一种在细晶粒中含尖碎片的岩石，实验目的(Uhlmann等，1975)是说明析晶度和烧结范围对样品热历史的影响

就像熔体必须经过急冷才能得到玻璃一样，多孔玻璃或凝胶也必须加热到一定温度才会发生粘流。这意味着样品必须经过形核速率最大的温度区域，大量晶核的存在将有利于析晶，这是我们要避免的。事实上大多数凝胶体是在玻璃转变点附近烧结(Brinker和Scherer，1990)。在这一温度形核可能是迅速的，但生长通常较慢。因为式(3-37)中$a$粒子尺寸较大，玻璃粉末通常在较高温度烧结，因此它们可能有较大的生长速率以及较高的晶核含量。通常原则是粒子尺寸尽可能小，因此烧结可以在晶体生长速率较小的低温下进行。当然，还必须防止非均匀形核。但只要烧结温度能保证足够低，有非均匀核存在也影响不大。如果即使在较低温度下烧结还是难以抑制晶体生长，那么就必须用压力(如活塞)来加速致密化速率。然而，为了有效地达到致密目的，施加的压力必须与毛细管压力$2\gamma_{LV}/a$相对应。对于凝胶块，这一压力大约是10－100MPa的数量级。

• p.137 •

在凝胶块中，因为有较高含量的氢氧根(0.1－0.3%OH)，它的黏度比同成分氧化物的熔体玻璃要低得多。因此凝胶块的黏度可以用低温处理减少OH含量来调节。这将有助于在无析晶的条件下实现凝胶块的烧结。Zarzycki(1982)认为控制黏度的化学杂质对烧结和析晶速率有同样影响。因为这二个过程均与$t/\eta$成正比。Zarzycki发现了OH根可以影

响均匀形核阻力的证据(可能是通过减小 $\gamma_{SL}$),但是在他研究过的 $SiO_2$ 凝胶中析晶度的差别是由非均匀形核引起。

## 3.4 玻璃转变

我们已经看到如果形核和生长速率很小,液体可以保持到液相线以下温度。在中等的过冷度液体处于亚稳态,这意味着像比体积 $V$ 这样的物理性质是温度($T$)和压力($P$)的函数,但与时间无关。随着状态的微小变化(由突冷或突热引起)液体的性质逐渐接近其平衡态的值。这种随着液体靠近平衡态物理性质随时间的变化称为结构弛豫或物理时效。玻璃转变发生在黏度为 $10^{11}-10^{13}$Pa·s 的温度范围,其弛豫速率几乎不为人所观察得到。

· p. 138 ·

结构弛豫是非线性和非指数的过程,这导致了下节将要讨论的很多唯象学。同种现象在每类液体中均能观察得到,它们包括:网络氧化物(例如 $Na_2O$-$CaO$-$SiO_2$),氟化物(例如用于光学通信用的重金属氟化物),盐类(如 $0.4Ca(NO_3)_2 0.6KNO_3$),分子液体(如邻三联苯),高聚物(如高聚碳水化合物),金属(例如 $Si_{15.5}Cu_6Pd_{78.5}$)。详细讨论玻璃形成液体弛豫的有以下书籍:粘流液体和玻璃的弛豫(Brawer,1985),玻璃和复合物的弛豫(Scherer,1986b)。在对玻璃转变的热力学含义有一定了解后,我们将综述各种弛豫动力学理论,它们对弛豫动力学的解释是建立在对弛豫过程微观特性不同的观点之上的。最为有力的理论是 Narayanaswamy(1971)建立的弛豫动力学理论。这一理论没有对弛豫的微观过程作任何假设。在最后一节我们将讨论这一理论和它在淬火、退火和金属-玻璃封接生产等问题上的实际应用。

### 3.4.1 唯象论

玻璃转变具有诸如体积($V$)和焓($H$)与温度的关系在冷却过程中出现变化的特征。如图 3-12 所示,体积热膨胀系数($\alpha_V=d\ln V/dT$)和等压热容($C_p=dH/dT$)在 $T_g$ 点附近从平衡液相的较高值($\alpha_{VL},C_{PL}$)下降到固体玻璃的较低值($\alpha_{Vg},C_{Pg}$)。在玻璃中,原子被冻结在固定位置,其性质变化仅取决于温度引起的原子在这些固定位置的振动。在液体中,性质强烈依赖温度,因为原子可以自由扩散,温度变化除了可以引起振幅的变化外,还能引起原子构型状态的变化。在温度朝 $T_g$ 下降的过程中,原子的移动性下降,要想使液体恢复到平衡态需要几秒甚至几分钟数量级的弛豫时间($\tau$)。假如温度以每分钟几度的速率下降,很显然结构将不可能保持平衡。液体将保持 $T_g$ 温度附近的组构特征。

#### 3.4.1.1 $T_g$ 对冷却速率的依赖性

如图 3-12 所示,冷却速率越大($q=dT/dt$),玻璃转变温度越高。

· p. 139 ·

用以下方式比较容易理解冷却过程,把冷却过程看做是一系列由 $\Delta T$ 的温度间隙等温保持 $\Delta t=\Delta T/q$ 的时间。如果 $\Delta t$ 比弛豫时间长,液体可保持平衡态。弛豫时间与黏度成正比(Rekhson et al,1971,Mazurin,1977):

$$\tau_p = \eta/K_p \tag{3-38}$$

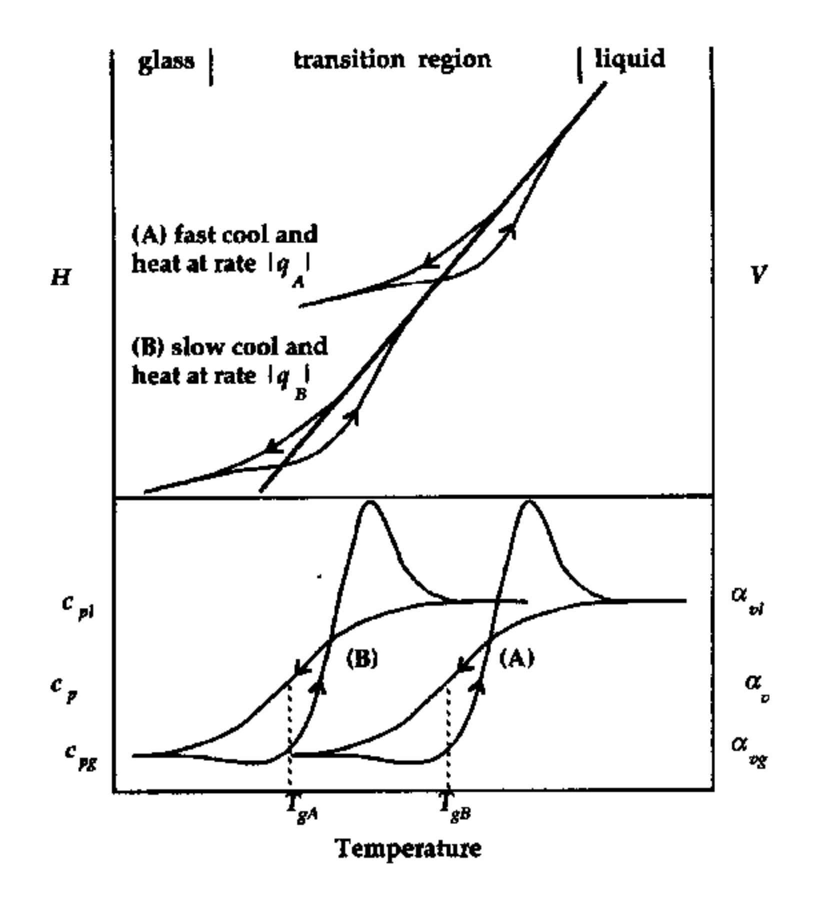



图 3-12　成玻璃的液体冷却过程中性质 $P$ 的变化(图中所示为体积 $V$ 和焓 $H$)。玻璃转变温度($T_g$)随着冷却速率($q$)的加快而升高。下面部分图是上面部分曲线的斜率 $\alpha=\mathrm{d}(\ln V)/\mathrm{d}T$ 和 $C_p=\mathrm{d}H/\mathrm{d}T$。脚标 $l$ 和 $g$ 分别代表平衡液相和玻璃

式中 $K_p$ 是一常数，$\tau_p$ 是被测量性质 $P$ 的弛豫时间。对于氧化物的体积弛豫 $K_p=2.5\times10^9\mathrm{Pa}$。在高温下，$\tau\ll\Delta t$。但在 $T_g$ 附近，$\tau\approx\Delta t$。因此在下一个温度间隙开始时，弛豫还没有完成。随着冷却的进行，结构越来越偏离平衡态。冷却速率越大，每一步可用于弛豫的时间越短。因此 $\Delta t$ 变小，转变($\tau_p=\Delta t$)发生在较高的温度。这一思想被 Copper(1985)用公式进行了定量化。他用温度定义玻璃转变：

$$\left.\frac{\mathrm{d}\tau_p}{\mathrm{d}T}\right|_{T=T_g}\approx\frac{1}{q}=\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T} \tag{3-39}$$

更有用的用于定量预测 $T_g$ 的表达式将在 3.4.4.2 部分给予讨论。

#### 3.4.1.2　假想温度

一种方便地表达非平衡液相结构特征的方法是使用图 3-13 所示的假想温度($T_f$)。图中连续曲线代表成玻璃液体以一定速率冷却到温度 $T_1$，时间 $t_0$ 时性质 $P$ 的变化。如果从非平衡曲线以代表玻璃态的斜率 $\mathrm{d}P/\mathrm{d}t$(即玻璃态斜率)延伸出一条直线，它与平衡曲线的延伸线相交于假想温度 $T_f(t_0)$。假如另一样品在 $T_f(t_0)$温度是处于平衡态，然后急冷到 $T_1$，其性质 $P$ 将会沿具有玻璃态斜率的直线变化。急冷样品将与连续冷却样品具有同样的 $P$ 值。因为样品的结构在急冷时没有发生变化，这意味着连续冷却样品具有与 $T_f$ 温度

平衡液相同样的结构。

• p. 140 •

我们知道严格地讲上述说法是不对的，因为二个具有同等 $P$ 值的样品不一定具有同样的结构。但是假想温度是一个方便简单度量玻璃结构状态的参数。如果样品等温保持在 $T_1$，$P$ 将弛豫到它的平衡值。这一值位于平衡曲线的延伸线上(图 3-13 的粗等画线)。假想温度在时间 $t_1$ 下降为 $T_f(t_1)$，当样品达到平衡时，$T_f$ 最终变得等于 $T_1$。

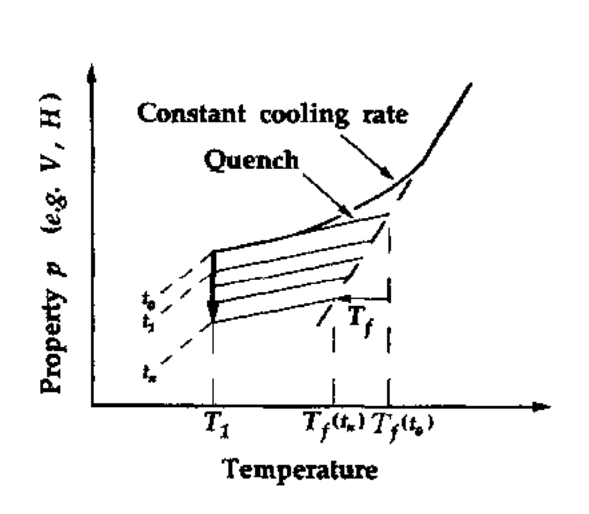



图 3-13 假想温度($T_f$)定义为在从非平衡曲线上任一点以玻璃态斜率作切线与平衡液相线延伸线的交点。连续曲线表明性质 $P$ 在恒定冷却中的路径，在时间 $t_0$ 到达温度 $T_1$；如果从 $T_1$ 温度以玻璃态斜率作一延伸线，假想温度为 $T_f(t_0)$。如果样品在 $T_f(t_0)$是处于平衡态，然后急冷到 $T_1$，它将具有与连续冷却样品同样的 $P$ 值。在 $T_1$ 等温保持时，性质 $P$ 朝它的平衡值弛豫，$T_f$ 朝 $T_1$ 弛豫

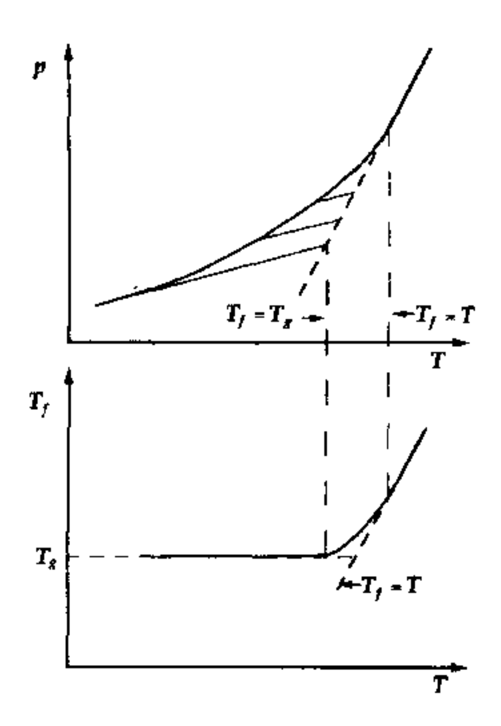



图 3-14 高温时液体处于平衡态，$T_f = T$。但当冷却到玻璃转变区时，$P$ 在平衡值之上，相应地 $T_f$ 落后于 $T$。在玻璃态，$T_f$ 达到一恒定值，即为 $T_g$

$T_f$ 和 $T_g$ 的关系见图 3-14。在平衡液相，假想温度等于实际温度。但当液体冷却到玻璃转变区域时，$T_f$ 比实际 $T$ 的下降慢。当液体已经成为玻璃态时，$T_f$ 达到最低可能值(对应这一冷却速率)，这一值称为 $T_g$。

3.4.1.3 滞后现象

• p. 141 •

图 3-12 表明当玻璃重新加热经过玻璃转变区时会出现性质的滞后。最初加热曲线朝平衡曲线弯曲，然后它与平衡曲线交会，并从下方接近平衡。较低的原子移动能力阻止结构在 $T_g$ 温度之前达到平衡。$T_g$ 之后弛豫加快，再加热曲线的斜率实际上大于平衡曲线的斜率。如图 3-12 下面部分图所示，突然接近平衡状态会导致 $C_p$ 或 $\alpha_V$ 在再加热时的正尖值。如果再加热速率比前面冷却速率快得多，这种正尖值现象更加明显。另一方面，如果再加热速率相对较慢，在加热时有大量时间发生弛豫。$P(T)$ 会强烈地向平衡曲线弯曲。如图 3-15 所示，这会引起 $T_g$ 温度以下出现 $dP/dT$ 的负尖值，以及 $T_g$ 温度以上相对较小的

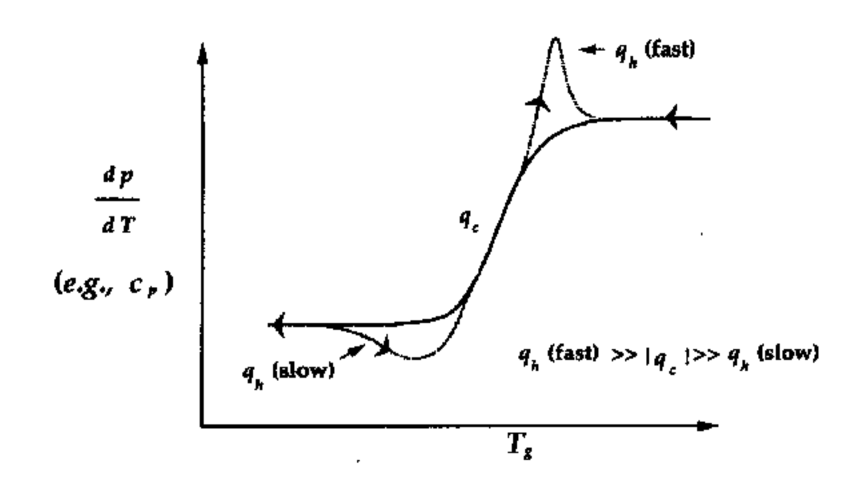



图 3-15　$dP/dT$ 滞后曲线，$T$ 是温度，$P$ 是成玻璃液体的性质，如果 $P$ 是焓，那么曲线代表热容 $C_p$。再加热的速率 $q_h$ 大于前面冷却速率 $q_c$ 时会出现正尖值。假如 $q_h \ll |q_c|$，正尖值相对较小，但在 $T_g$ 温度以下有一负尖值

正尖值。

3.4.1.4　非线性

结构弛豫的动力学最清楚地反映在图 3-16 所示的温度跳跃实验中。如果温度 $T_1$ 的平衡液相突然冷却到 $T_2$，性质 $p$ 由于原子振动幅度的减小而立即发生变化，$dp/dT$ 有玻璃的特征值。在 $T_2$ 等温保持期间，组构趋向平衡，$p$ 随时间发生变化。根据假想温度的定义，我们可以认为到达 $T_2$ 时 $T_f=T_1$，然后弛豫到 $T_f=T_2$。样品突然从平衡温度 $T_3$ 加热到 $T_2$ 的过程中也可以做同样的实验。这时结构弛豫较慢，因为样品到达 $T_2$ 时保持的是较低温度 $T_1=T_3$ 时的结构特征。其原子移动性与从 $T_1$ 冷却到 $T_2$ 的样品相比较差。结构弛豫的非线性解释如下：弛豫的速率取决于温度跳跃的幅度大小和方向，因为 $\tau_p$ 取决于液相的结构。Hara 和 Suetoshi(1955)用图 3-17 所示窗玻璃比重在 30℃的温度跳跃中的弛豫数据清楚地说明了这一现象。如果跳跃幅度很小，组构变化也很小。弛豫表现得像是线性的。

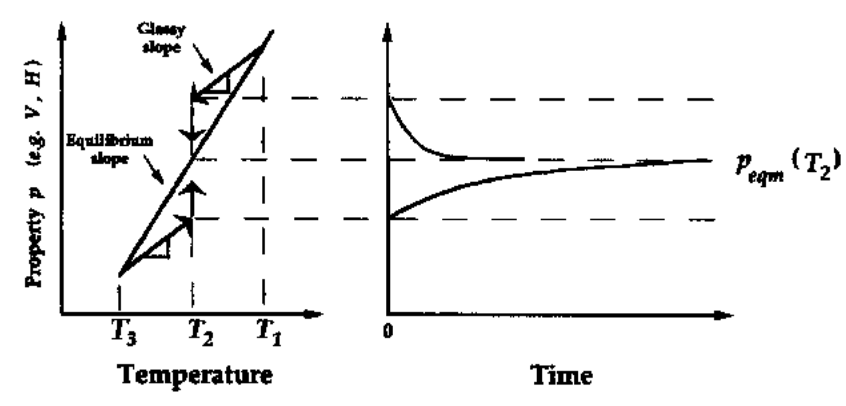



图 3-16　由 $T_1$ 或 $T_3$ 平衡态经过一瞬间跳跃到达 $T_2$ 后接近平衡的过程。左图表明在跳跃时性质 $p$ 的变化，它反映了在固定位置上原子振动幅度的变化，右图表明在温度 $T_2$ 保持时由原于组构弛豫引起的性质随时间的变化规律

但是，在氧化物玻璃中即使在7℃的温度跳跃，非线性也很明显(Rekhson 和 Mazurin，1974)。

• p. 142 •

3.4.1.5 非指数弛豫函数

图 3-17 或图 3-16 的右图曲线均代表性质 $p$ 的弛豫函数(Narayanaswamy，1971)：

$$M_p \equiv \frac{p(t,T) - p(\infty,T)}{p(0,T) - p(\infty,T)} \tag{3-40}$$

非指数形式的结构弛豫意味着 $M_p$ 不能准确地用下式表达：

$$M_p = \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \tag{3-41}$$

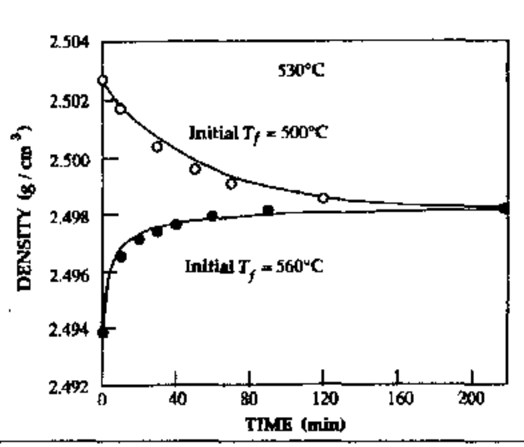



图 3-17 先在 560℃(●) 和 500℃(○) 达到平衡的 $Na_2O$-CaO-$SiO_2$ 玻璃保持在 530℃时密度随时间的变化曲线。对于二个样品温度跳跃均为 30℃，但是从高温急冷下来的样品弛豫更快，数据出自 Hara 和 Suetoshi(1955)

式中 $t$ 是跳跃到 $T$ 温度后的时间，弛豫函数可以经验地用一系列指数项之和表达成：

$$M_p = \sum_{k=1}^{N} w_k \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right) \tag{3-42}$$

式中 $\tau_k$ 与弛豫时间无关，$w_k$ 是权重因子，或用扩展的指数形式表达如下：

$$M_p = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_p}\right)^{\beta}\right] \tag{3-43}$$

• p. 143 •

图 3-18 当 KWW 用式(3-44)一系列指数项之和表达时弛豫时间的分布，$\beta$=1 对应单一弛豫时间，当 $\beta$ 减小时，弛豫时间分布范围变宽。但分布总是偏重在短时间的方向

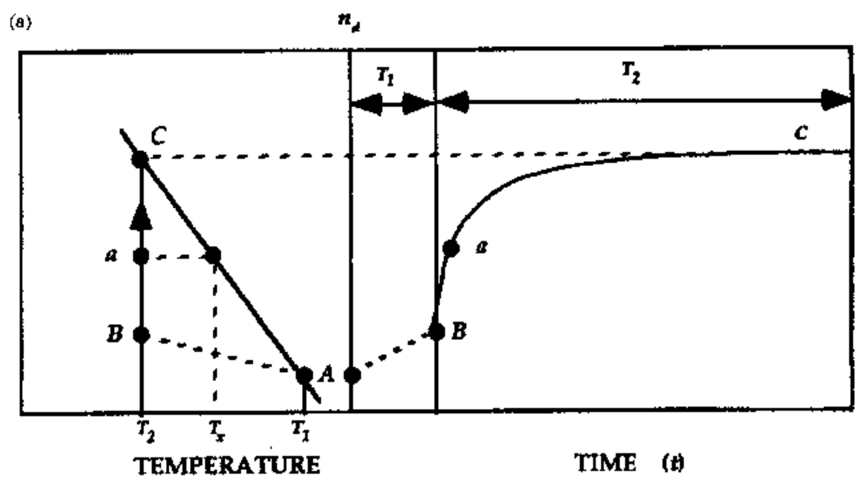
式中幂指数 $\beta$ 介于 0～1 之间，较小的 $\beta$ 对应较宽范围的弛豫时间(上述方程仅适用于线性弛豫。对于大于几度的温度跳跃，必须考虑 $\tau_p$ 的时间依赖性，用 $\int dt/\tau_p$ 代替 $t/\tau_p$。这将在第 3.4.4 节中加以讨论)。式(3-43)最早是 Kohlrausch(1847)用来描述在外加机械应力作用下金属蠕变的。后来被 DeBast 和 Gilard(1963，1965)用来描述氧化物的蠕变和应力弛豫。Williams 和 Watts(1970)发现它也可以用来描述介电弛豫。它通常称为 Kohlrausch-William-Watts 的 KWW 函数。我们将看到，它是从大量玻璃转变理论模型中产生出来的，如果它近似地像式(3-42)一样用指数函数的和表达的话：

$$\exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_p}\right)^{\beta}\right] \approx \sum_{k=1}^{N} w_k \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right) \tag{3-44}$$

权重因子的分布随幂指数 $\beta$ 而变化，如图 3-18 所示。描述结构弛豫的 $\beta$ 值一般在 0.6—0.8(Mazurin，1977)，其中 $\beta \approx 0.5$ 代表应力弛豫(Rekhson 和 Ginzburg，1976)。尽管

KWW 函数有些理论依据，但当数据跨越几个数量级的 $t/\tau_p$ 范围时，它不能准确描述弛豫函数，包括应力弛豫(Kurkjian，1963)或结构弛豫(Scherer，1986a)。

结构弛豫的非指数特征可以用图 3-19 所示的正交试验清楚地表达。样品从 $T_1$ 急冷到 $T_2$，然后在 $T_2$ 保持直到其折射率达到 $n_d=a$，相当于 $T_x$ 温度平衡液相的折射率。因此样品的假想温度是 $T_f=T_x$。然后样品被立即转入温度为 $T_x$ 的炉中，所测 $n_d$ 表现出图



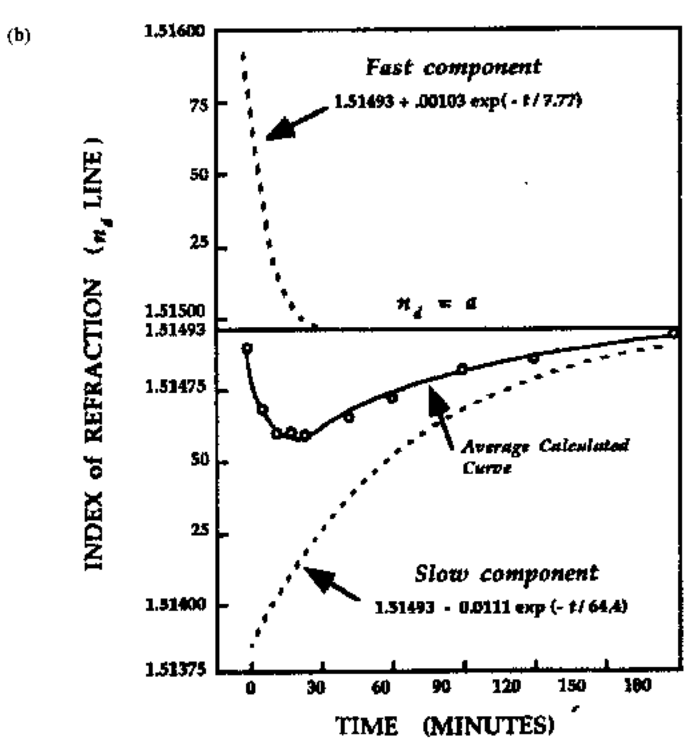




图 3-19　Macedo 和 Napolitano(1967)所用正交试验的示意图。(a)从 $T_1$ 急冷到 $T_2$ 的样品表现出瞬间的折射率从 $A$ 上升到 $B$，然后弛豫到平衡点 $C$，$a$ 是温度 $T_x$ 时平衡液相的折射率，当折射率到达 $a$ 后，样品被转入温度为 $T_x$ 的炉中，然后跟踪其折射率随时间的变化；(b)折射率($n_d$)在 $T_x$ 温度下随时间变化(○)；实线是二条虚线的平均值，每条虚线分别对应 $\tau_f=7.77$ 和 $\tau_s=64.4$ 分钟的弛豫时间

3-19(b)所示的时间依赖性("○"代表测量值)。因为在 $T_x$ 这一温度 $a=1.51493$ 是平衡折射率,我们以为 $n_d$ 将保持这一恒定值,但实际上它却是先偏离平衡向下减少,后逐渐向平衡值弛豫。正如 Ritland(1954)所指出,具有假想温度 $T_f=T_x$ 的玻璃不一定具有 $T_x$ 温度平衡液相同样的结构。Macedo 和 Napolitano(1967)总结出弛豫过程至少必须包括二个指数弛豫过程,一个弛豫时间为 $\tau_f$ 的快过程,另一个弛豫时间为 $\tau_s$ 的慢过程。在 $T_2$ 温度保持期间,快过程几乎弛豫到平衡点 $C$,而慢过程仅仅上升到 $B$。二者平均形成 $a$ 折射率值。当样品到达 $T_x$ 时,快过程经历了一个从 $T_2$ 温度的平衡态向下的急冷。而慢过程却经历着一个向上的弛豫过程。图 3-19(b)虚线代表保温在 $T_x$ 时二个过程的路径。实线代表它们的平均值(假定每个过程对折射率的贡献均相同)。可以看出二个过程均是趋向平衡的,但它们的平均值则是先偏离平衡然后回归到平衡值。假如弛豫过程是简单的指数过程,折射率就不会偏离平衡。

• p. 144 •

### 3.4.2 从热力学角度分析

图 3-20 表示一个被称为 Kauzmann 矛盾的现象。Kauzmann(1948)指出平衡液相的构型熵($S_c$)随着温度下降急剧下降,以致于如果延伸到 $T_k$ 温度以下它将低于对应晶体的熵值。

• p. 145 •

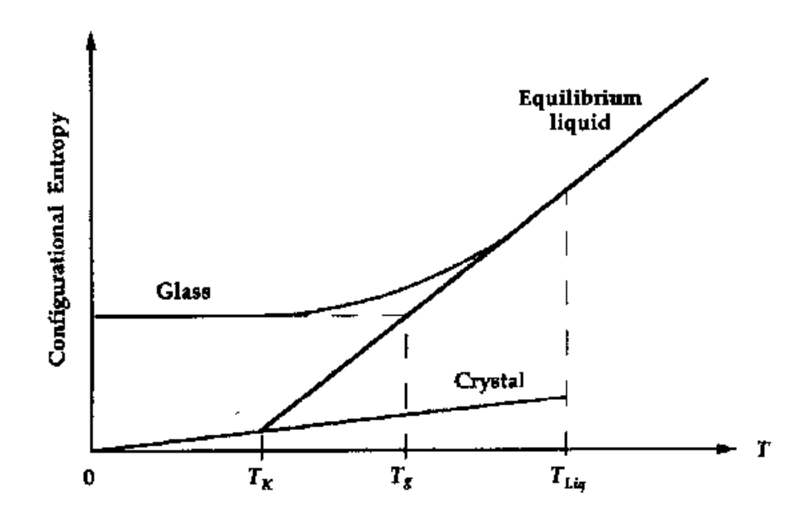



图 3-20 随着冷却的进行平衡液相的组构熵下降很快,以致到 $T_k$ 温度以下,其组构熵小于晶体的组构熵。这一热力学灾难被玻璃转变所避免。因为玻璃转变冻结了组构熵。这一明显的巧合(动力学避免了热力学灾难的发生)被称为 Kauzmann 矛盾

这种不可接受的情况由于玻璃转变的发生而得以避免,玻璃转变冻结了构型,把构型熵锁定在 $T_g$ 温度平衡液相的特定值。因此一场热力学灾难被玻璃转变这一动力学现象的同时出现而得以避免。更进一步研究表明,在中等冷却速率,Kauzmann 温度($T_k$)和 $T_g$ 之间隔通常很小(Angell,1988),因此可以认为在较慢冷却速率下,$T_g$ 会降至 $T_k$ 以下。Kauzmann(1948)提出析晶总是发生在 $T_k$ 之前,但这并不总是正确的(Angell 等人,1988)。许多理论认为 $S_c$ 的减小因一级(Grest 和 Cohen,1981)或二级(Gibbs 和 Dimarzio,1958)相变

所阻止。但是 Stillinger(1988)却提出无相变发生。相变是否存在成为一个公开的争论。但有一点是清楚的,那就是必须建立一个能解决上述矛盾的合适的玻璃转变理论。

Davies 和 Jenes(1953)指出了设置一个决定玻璃状态的一级参数(例如 $T_f$)的热力学含义。他们提出了 Prigogine-Defay 比:

$$\Pi_{TP} \equiv \frac{\Delta c_p \Delta \chi}{TV_m (\Delta \alpha)^2} \tag{3-45}$$

如果仅有一个一级参数的话,这一比值应为 1。式(3-45)中,$\Delta c_p$ 是平衡液相和玻璃之间的热容差,$\Delta \chi$ 和 $\Delta \alpha$ 分别是相应的等温压缩系数和体积热膨胀系数之差。$V_m$ 是摩尔体积。Moynihan 和 Lesikar(1981)收集的数据表明对于许多成玻璃液体 $\Pi_{TP}$均为 2－5,因此它们不能用一级参数表征。Gupta(1988a)提出假想温度可以看作为二级参数,可以用不可逆热力学建立一种以存在任意级参数为基础的弛豫理论(Moynihan 和 Gupta,1978;Berg 和 Cooper,1978)。这些模型(在 3.4.3.2 中讨论)导出了由一系列指数函数加和而成的弛豫函数。这些结果与实验一致。但是,这一理论没有明确序参数的意义及弛豫时间的温度依赖性。

· p. 146 ·

### 3.4.3 弛豫理论

在明确的显微结构模式基础上已经形成了许多弛豫理论。这里仅提几个特别重要的理论。这是从 Scherer(1990)的一篇综述文章中抽取出来的。弛豫范畴的理论可以分为以下几种模式:流变模式,预测弛豫时间 $\tau_p$ 对温度的依赖性;动力学模式,描述弛豫函数的形式($M_p$);以及弛豫模式,用于解释上述二种模式。一个完整的弛豫理论必须解释以下二个弛豫的重要特征:非线性($\tau_p$ 对结构的依赖性)和非指数性。后一性质可以用 KWW 方程(3-43)很好地表达。从许多建立在不同物理原理的模型均可推出这一表达式。理论工作者探索了获取非指数弛豫的二种方法:形成合作弛豫和产生非均匀性(密度或能量分布或施主/受主位置的随机分布)。在实际玻璃中,二个因素看来均很重要,特别是靠近 $T_g$ 时,有少数理论已尝试包括上述二种因素。弛豫的唯象模式不包含对分子级过程的任何假定,将在 3.4.4 节加以讨论。

#### 3.4.3.1 流变模型

正如式(3-38)所指出,弛豫时间和黏度成正比,因为 $\tau_p$ 的模型和 $\eta$ 的模型是等同的。这就是流变定义用来描述 $\tau_p$ 的温度依赖性的原因。其中最著名的是由 Cohen 和 Turnbull (1959,1961,1970)提出的自由体积理论。其基本思想是流变由于分子运动进入大于某临界尺寸的空隙所引起。也就是说分子在其周围分子形成的框架之内杂乱地进进出出直到由于密度起伏形成一足够大的洞可以供其跳跃为止。自由体积($v_f$)的定义有些模糊,但是它可代表不被分子中心体积($v_0$)占据的空间。根据这一模式黏度可以表达成(Scherer, 1984a):

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\gamma v_0}{v_f}\right) = \eta_0 \exp\left[\frac{\gamma}{\int_{T_0}^{T_{fV}} (\alpha_l - \alpha_g) \mathrm{d}T}\right] \tag{3-46}$$

• p. 147 •

式中 $\gamma$ 是接近 1 的常数，$T_{fv}$是体积假想温度，$T_0$ 是 $v_f=0$ 时的温度，$\alpha_1$ 和 $\alpha_g$ 分别是液相和玻璃的膨胀系数。自由体积取决于真实原子构型，而不是平衡构型。因此 $v_f$ 是用假想温度来定义，而不是用真实温度来定义。在平衡态($T_f=T$)，如果 $\alpha_1-\alpha_g$ 是常数，式(3-46)可以简化成经验的 Vogel-Fulcher-Tamman(VFT)方程：

$$\eta=\eta_0\exp\left(\frac{A}{T-T_0}\right) \tag{3-47}$$

式中 $\eta_0$，$A$ 和 $T_0$ 均为常数。VFT 方程是最成功地用三个参数表达 $\eta(T)$的方程式。对于偏离平衡态的液相，很显然式(3-46)可以说明其非线性，因为它表明 $\tau_p=\tau_p(T_f)$。但是它不能解释图 2-21 所示的实验结果。除了测定平衡黏度之外，Mazurin 等(1979，1981)还测定了等结构黏度。样品在高黏度达到平衡，然后急冷到略低温度，在这一温度黏度可以在明显结构弛豫发生之前测量好。因此他们获得了当 $T_f$ 是常数时，$\eta$ 对温度的依赖关系。对大量氧化物玻璃的测试结果表明等结构黏度服从 Arrhenius 方程：

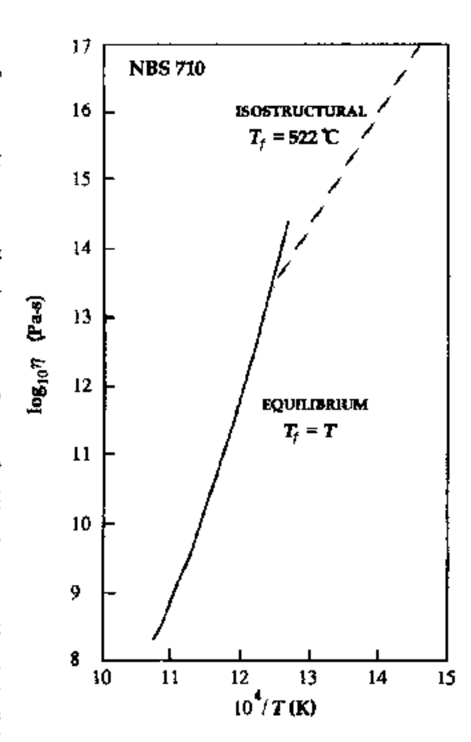



图 3-21 $Na_2O$-CaO-$SiO_2$ 玻璃 NBS710 平衡时($T_f=T$)和等结构($T_f=$常数)情况下的黏度，Mazurin 等测得(1979)，等结构黏度数据是将样品先在高黏度($10^{13.5}$Pa·s)平衡，然后急冷到不同温度测定其明显结构弛豫发生之前的 $\eta(T)$。曲线是由 Adam-Gibbs 黏度模型计算的(Scherer，1984a)

$$\eta=\eta_0\exp\left(\frac{\Delta E}{R_gT}\right) \tag{3-48}$$

式中 $R_g$ 是理想气体常数，$\Delta E$ 是激活能。平衡黏度服从 VFT 方程(3-47)，曲线凹的部分对应表观激活能 $\Delta E_A(T)$，它随温度上升而下降。一般等结构激活能大约为 $\Delta E_A(T_f)$的一半。式(3-46)表明当 $T_f$ 是常数时，$\eta$ 是常数，因此式(3-46)不能说明等结构的黏度数据。自由体积模型也不能预测在加压条件下 $T_g$ 的变化(Goldstein，1963；Angeu 和 Sichina，1976)。最近发展起来的自由体积模型纠正了一些缺陷，这些将在弛豫模型一节中讨论。

另一种完全不同的关于粘流的理论是由 Adam 和 Gibbs(1965)提出的。它的构想可以追溯到 Kauzmann(1948)最初的思想。Gibbs 和 Dimarzo(1958)提出了一个统计热力学理论，认为对于构型熵 $S_c$ 为零的理想玻璃在 Kauzmann 温度($T_K$)发生二级相变以避免热力学灾难。这一转变实际上并不能观察得到，因为 $T_K$ 在 $T_g$ 温度以下。因此实验室的玻璃转变只不过是不可获取的热力学转变的动力学现象。Adam 和 Gibbs(AG)认为从 $T\to T_g$ 黏度的增加是由于液相组构的损失所引起的。他们的模型是建立在弛豫需要一个包含 $z$ 个分子集团的合作重排概念上的。随着温度下降，液体变得更密集，一个分子的运动干扰更多数目的周围分子。即随温度 $T$ 的下降 $z$ 增加。Adams 和 Gibbs 认为重排阻力随 $z$ 成比例上升($\Delta E=z\Delta\mu$，$\Delta\mu$ 是每个分子阻碍重排的势垒)。用 $S_c$ 来定义 $z$ 对温度的依赖关系，他们得出：

· p. 148 ·

$$\tau_{p} = \tau_{0}\exp\left(\frac{\Delta\mu S_{c}^{*}}{k_{B}TS_{c}}\right) \tag{3-49}$$

式中 $S_c^*$ 是最小合并重排子系统(CRS)的构型熵。一般认为后者必须包含二个组构，因此 $S_c^* \approx k_B\ln 2$。

式(3-39)有几个有吸引力的特征。第一，它避开了 Kauzmann 矛盾。尽管没有相变，$S_c$ 绝不会降到零以下。因为 $\tau_p$ 将在那一点临近时偏开。因此即使在无限长的实验中，$S_c=0$ 也只能通过渐近形式到达。事实上，为避免此矛盾，必须采用存在相变或弛豫时间是 $S_c^{-1}$ 的函数或二者兼有的假定。第二，它清楚地表达了弛豫时间(或黏度)对假想温度的依赖性，因为(Howell 等 1974；Scherer，1984a)：

$$S_{c} = \int_{T_K}^{T_{fH}} \frac{\Delta c_{p}}{T}\mathrm{d}T \tag{3-50}$$

式中 $\Delta c_p = c_{pl} - c_{pg}$，我们假定 $S_c(T_K)=0$，构型熵由假想温度的焓 $H$ 决定。在平衡态我们认为 $\Delta c_p \approx$ 常数$/T$(Angell 和 Sichina，1976)，因此从式(3-49)和(3-50)可以导出 VFT 方程式(3-47)，$T_0$ 即为 $T_K$。这与经验发现的 $T_0$ 值通常接近 Kauzmann 温度这一结论相一致($T_K$ 即为 $S_c$ 延伸线为 0 对应的温度)。假如 $T_{fH}$是常数，$S_c$ 也是常数，式(3-38)和(3-49)可以形成等结构黏度的 Arrhenius 特征。事实上，图 3-21 所示的平衡和等结构黏度曲线就是从 AG 方程计算出来的。

除了可以形成 $\eta(T)$表达式外，AG 方程在预测压力对 $T_g$ 的影响方面比自由体积模型要成功得多(Goldstein，1963；Angell 和 Sichina，1976)。Gupta(1987)指出 AG 方程可以定性地解释某些液体中随着外加压缩力的增大黏度下降这一实验现象(Sharma 等人，1979；Mysen 等，1980；Angell 等，1982)。

3.4.3.2 *动力学模型*

序参数模型建立在自由能($g$)取决于温度、压力和一系列序参数($Z_1, Z_2, \cdots Z_N$)的假设上(Moynihan 和 Gupta，1978；Berg 和 Cooper，1978)。$Z_i$ 参数不同于特定的物理性质，如自由体积等同。根据非平衡动力学原则，弛豫速率可以表达成

$$\frac{\mathrm{d}\Delta Z_{i}}{\mathrm{d}t} = \sum_{j} L_{ij}A_{j} = -\sum_{j} L_{ij}\sum_{k} a_{ik}\Delta Z_{k} \tag{3-51}$$

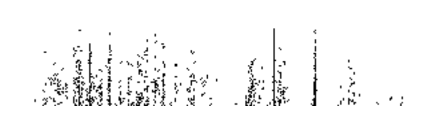
式中定义亲和力 $A_i \equiv -\partial g/\partial Z_i$，$\Delta Z_i = Z_i - Z_{ie}$($Z_{ie}$是 $Z_i$的平衡值)，$a_{ij} \equiv -\partial A_i/\partial Z_j$，$L_{ij}$常数是唯象学的传输系数，等于弛豫频率 $1/\tau_k$。式(3-51)导出下面表达性质 $P$ 随 $X$ 变量的弛豫函数：

$$M_{px} = \sum_{i} w_{i}^{px}\exp(-t/\tau_{i}) \tag{3-52}$$

· p. 149 ·

这一方法导出了一些关于弛豫函数特性的重要结论。例如 $M_{VT}=M_{HP}\neq M_{VP}$，即：体积弛豫对温度的依赖关系不同于其对压力的依赖关系，但是它却等同于热函数弛豫对压力的依赖关系。由 Gupta(1988b)引入的序参数模型特别有意义的一面是建立在以下观点上的，这一观点认为系统的自由能与序参数的空间分布梯度相关。对于单一序参数，将得出下面的弛豫方程：





$$\frac{\partial Z}{\partial t} = -\frac{\Delta Z}{\tau_0} + D\nabla^2 Z \tag{3-53}$$

式中 $\tau_0$ 和 $D$ 是常数，式(3-53)可以导出 $Z$ 随弛豫时间的连续分布。这一主题在随后讨论的许多模型中将出现；这就是液体结构的不均匀将导致非指数弛豫。

Blumen 等人(1986)很好地综述了建立在化学反应形式上的一系列模型。一类模型认为能量直接从施主传输到受主位置。如果位置均匀分布，弛豫的衰减是靠简单的指数形式进行的。但是如果结构分布不均匀，就会造成弛豫的非指数函数。定义能量传输速率 $w(\boldsymbol{r})$ 取决于施主和受主之间的距离，忽略逆向能量传输，$\boldsymbol{r}_D$ 处施主到 $\boldsymbol{r}_A$ 处受主的衰减几率为：

$$f(t,\boldsymbol{r}_A,\boldsymbol{r}_D) = \exp[-tw(\boldsymbol{r}_A - \boldsymbol{r}_D)] \tag{3-54}$$

从而将导出下列形式的弛豫方程

$$M_p(t,\boldsymbol{r}_D) = \prod_{r_A}\left\{\sum_j g_j[f(t,\boldsymbol{r}_A,\boldsymbol{r}_D)]^j\right\} \tag{3-55}$$

式中 $g_j$ 是同一位置有 $j$ 个受主的几率。对于各向同性的多极反应，传输速率由下式给出：

$$w(\boldsymbol{r}) = a/\boldsymbol{r}^s \tag{3-56}$$

把上式代入式(3-55)，弛豫函数将简化成式(3-43)KWW 函数。其中 $\beta = d/s$($d$ 是空间尺寸)，$\tau_p = a/[V_d p\rho\Gamma(1-d/s)]^{s/d}$，其中 $V_d$ 是 $d$ 空间尺寸内单位球的体积，$\rho$ 是位置的密度。$\Gamma$ 是伽玛(gamma)函数。如果位置是在某分维空间中分布，则要在前面讨论的结果中用 $d_f$(分维尺寸)代替 $d$。

另一种假设认为施主和受主在晶格中作任意进出，它们相遇时立即发生反应(Blumen 等，1986)。这将导出三维情况下的简单指数弛豫，及单维情况下的 KWW 函数。因此从几何随机性方面，即可导出非指数弛豫。另外随机性也可以从引入每步随机移动之前等待时间的分布，来导出非指数弛豫函数。在分级模型中，一个扩散粒子必须越过一系列高度为 $\delta$ 的势垒，得到一个 $\Delta E = j\delta$ 的驱动力，才能在 $j$ 级中移动。由能级概念引入的随机性导出了低温的非指数弛豫式和高温下的指数式弛豫式，这时粒子可以在不同能级中自由移动。这一结果与实际液体的弛豫性质相一致。

• p. 150 •

Ngai 等人(1986)提出了一个偶合模型，他们认为系统是由一系列弛豫速率为 $W_0$ 的最初基团组成。它们的弛豫速率 $W_0$ 控制着对一个撞击的最初响应。在一特定时间($\omega_c^{-1}$)后，原始基团之间发生偶合，从而改变弛豫速率，$W(T,t)$

$$W(T,t) = \begin{cases} W_0 & \omega_c t < 1 \\ W_0/(\omega_c t)^{(1-\beta)} & \omega_c t > 1 \end{cases} \tag{3-57}$$

弛豫函数是建立在

$$\frac{\mathrm{d}M_p}{\mathrm{d}t} = -W(T,t)M_p \tag{3-58}$$

之上，从这里可以导出式(3-43)，其中 $\tau_p = [\beta\omega_c^{1-\beta}/W_0]^{1/\beta}$。这一模型可以解释的一个实例是高分子弛豫。高分子偶合是由链的缠绕引起。这种偶合仅在最初的滞后发生后干扰单一链的移动(Ngai 等，1988)。这一模式没有指出温度或结构与弛豫过程的相互关系。在对它进行了一些假设之后，Rendell 等(1987)把它用于结构弛豫的分析。但是 Rekhson(1987)对这些假设提出了质疑。

3.4.3.3　弛豫模型

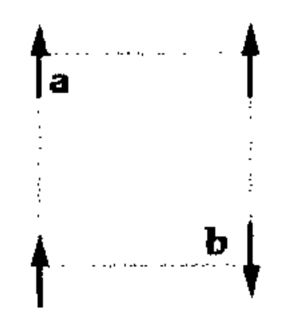



图 3-22　在二自旋简化 Ising 模型中最小协作重排子系统(CRS)有四个组构,因为自旋 a 和 b 都可以翻转

非线性、非指数弛豫动力学是由于弛豫需要相关移动而引起的。这一点与各类液体弛豫动力学定性的相似性是一致的。也就是说,非线性、非指数性质并不取决于具体的结构或键合,而必须服从一些一般的唯象学。这一思路的一个好的实例是由 Fredrickson 和 Brawer(1986)及 Fredrickson(1986)提出的简化 Ising 模型。考察一组放在一正方形格子中置于磁场($h$)中的 Ising 自旋。磁场($h$)总是倾向于翻转自旋方向。一个自旋只有在其最邻近的二个自旋是朝上时它才会朝下翻转。因此重排是协作型的。与实际玻璃相联系,上、下自旋可以分别看作是高、低密度。如图 3-22 所示。在这一模型中最小的合作重排子系统(CRS)含有四个组构,而不是像 AG 模型所假设的二个。在 $i$ 位置上自旋从 $\sigma_i$ 翻转到 $-\sigma_i$ 的速率 $W_i$ 是

$$W_i = \frac{1}{2}\omega m_i(m_i - 1)\exp[h(\sigma_i - 1)/k_B T] \qquad (3\text{-}59)$$

式中 $\sigma_i$ 可以是 1(向上时),也可以是 $-1$(向下时)。$\omega$ 是频率,$m_i$ 是向上位置的邻居数目,Monto Carlo 对这一模型的模拟结果表明 $W_i$ 按式(3-43)弛豫,其中 $\beta$ 随温度略有下降。弛豫时间服从 AG 公式(3-49)。(对于这一模型组构熵是已知的)。后一结果要求有高度的协作性。Fredrickson(1988)把这一模型扩展到三维空间,当其有 $n$ 个朝上的相邻时,允许一个自旋翻转向下。结果发现当 $n=3$ 时 AG 方程适用。但当 $n=2$ 时 AG 方程不适用。简化 Ising 模型的好处是它只假定协作性的简单形式,但是它却能表明粘流液体弛豫的基本特征。

· p. 151 ·

Brawer(1984)提出了一种更加特定的弛豫模型,这一模型假设液体的局部区域在弛豫到较大密度之前必须激发到一个高能量,低密度的中间状态。在这一模型中,CRS 的尺寸被假定与温度无关。在分析这一模型时,最难的一点是各区域的重叠。假定 CRS 的半径为 10 个原子,那么单一原子位子 $10^3$ 范围,在这一范围内有以不同相邻原子组成的区域,原子可以参与其中任一区域的重排。这一问题在 AG 式的推导中忽略了。Brawer 用只考虑弛豫的最初阶段(即 $1-M_p \ll 1$)避开了区域重复问题。因为在这一阶段发生转变的区域较少,重叠的影响可以忽略。液体中密度(或能量)起伏的存在形成弛豫时间的分布,因为处在较高激发态的区域先发生弛豫。这种弛豫是非线性的,因为能量的分布取决于温度历史。因此这一模型具有所有的正确特征。

Cohen 和 Grest(1979)与 Grest 和 Cohen(1981)发展了自由体积理论模型,这其中包括"类似液体单元"的渗透(关于渗透的详细讨论,参见 Zallen,1983)。一般情况下原子在一架构内以类似固体方式进行振动,除非这一架构包含有足够大的体积($v>v_c$),这种情况称为类似液体;自由体积($v_f=v-v_c$)在类似液体的单元中进行自由交换。扩散需要 $v_f$ 大于分子体积($v_m$);一个 $v_f>v_m$ 的族群是液体而不是类液体。随着自由体积的增加,类似液体的单元数目增加到一定点,在这一点上形成连接的网络(也即渗透群)。这就形成材料的宏观流动性。系统的自由体积是用共有熵的形式直接表达的。这一熵值是由类似液体

单元内的原子在液体群中自由移动所形成(即它代表系统可达到的组构)。共有熵倾向于增加类液体单元数目,减少类固体单元数的自由体积分布。这将导致类似液体单元的几率随温度下降的不连续变化,这对应于一级相变。系统的黏度仍然由式(3-46)给出,具有复杂温度依赖性的 $v_f$ 的明确表达式(包括三个参数)可以充分说明实际黏度数据。因为黏度仅取决于 $v_f$,这一模型仍然不能说明等结构黏度。

Grest 和 Cohen(1980)把上述模型扩展到解释结构弛豫。其中用到式(3-40),$p=p_1$,$\tau_p$ 由式(3-46)给出。这可以用于非线性指数弛豫。在假设了每个群体以正比于它的表面积与体积比的速率弛豫后,可得出非指数弛豫性质(因为弛豫包括跨越类似液体区域的边界的体积扩散)。这样可以导出式(3-43)的弛豫方程。

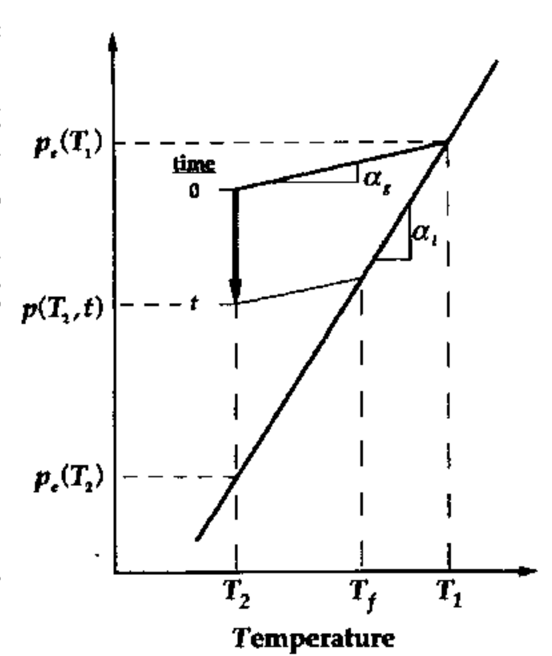



图 3-23 在温度从 $T_1$ 跳跃到 $T_2$ 后性质 $p$ 的弛豫;$p_e$ 是平衡值,$\alpha_l$ 和 $\alpha_g$ 是 $dp/dT$ 分别在液相和玻璃相中的值。样品在 $t=0$ 时到达 $T_2$,朝着 $p(T_2,\infty)=p_e(T_2)$ 弛豫

### 3.4.4 唯象学模型

#### 3.4.4.1 Tool 方程

唯象学模型(详细讨论见 Scherer,1986b)已经可以用于任意热循环过程中液体性质变化的精确计算。这些模型在预测复合体如玻璃金属封接体和玻璃淬火、退火应力(在 3.5 节中讨论)方面取得了很大成功。最初建立这些模型的工作是由 Tool(1945,1946)完成的。利用粘弹性应力弛豫的类推法,性质 $p$ 的结构弛豫应该服从

· p. 152 ·

$$\frac{dp}{dt}=\frac{p_e(T)-p(T,t)}{\tau_p} \tag{3-60}$$

式中 $p_e(T)=p(T,\infty)$是性质 $p$ 在温度 $T$ 时的平衡值。考虑到弛豫紧接着从温度 $T_1$ 到温度 $T_2$ 的瞬间跳跃而发生,从图 3-23 很清楚 $p$ 的常用值可以表达成

$$p(T_2,t)=p_e(T_1)+\alpha_l(T_f(t)-T_1)+\alpha_g(T_2-T_f(t)) \tag{3-61a}$$

$$=p_e(T_2)+(\alpha_l-\alpha_g)(T_f(t)-T_2) \tag{3-61b}$$

因此

$$\frac{dp}{dt}=(\alpha_l-\alpha_g)\frac{dT_f}{dt} \tag{3-62}$$

用式(3-61b)和式(3-62),式(3-60)可以写成 Tool 方程式:

$$\frac{dT_f}{dt}=\frac{T-T_f}{\tau_p} \tag{3-63}$$

Tool 最重要的贡献是提出结构的作用可以结合到弛豫时间的表达式中

$$\tau_p=\tau_0\exp(-A_1T-A_2T_f) \tag{3-64}$$

虽然这一公式缺少理论论据,它仍能有效地说明弛豫的非线性。

Ritland(1954)指出式(3-63)和(3-64)可以用于预测冷却速率对 $T_g$ 的影响。对应于冷却速率 $q_1$ 和 $q_2$ 的玻璃转变温度可以用下式联系：

$$T_g(q_2) = T_g(q_1) - \left(\frac{1}{A_1 + A_2}\right)\ln\left(\left|\frac{q_1}{q_2}\right|\right) \tag{3-65}$$

或

$$\frac{dT_g}{d\ln|q|} = \frac{1}{A_1 + A_2} \tag{3-66}$$

因此 $T_g$ 随冷却速率的对数而增加。这一结果已被 Ritland(1954)的实验所证实。Tool 理论的主要缺点是它只用一个参数 $T_f$ 来代表玻璃的状态。Ritland(1956)第一个完成图 3-19 所示的正交试验。他做的实验表明结构取决于热历史。因此具有同样性质 $p$(给定 $T_f$)值的玻璃其结构不一定相同。这一问题当时已被清楚地认识到，但直到 15 年后才有了解决。

• p. 153 •

3.4.4.2 Narayanaswamy 理论

对 Tool 理论进行改进的是 Narayanaswamy(1971)。他采用允许弛豫时间有一定分布的假定对 Tool 理论进行了推广(一个基本上相同的模型后来由 Kovacs 等 1979 年独立提出)。他得出假想温度的下列表达式：

$$T_f = T - \int_0^{\xi} M_p(\xi - \xi')\frac{dT}{d\xi'}d\xi' \tag{3-67}$$

式中 $\xi$ 是简化时间，定义如下：

$$\xi = \tau_r \int_0^t \frac{dt'}{\tau_p} \tag{3-68}$$

$\tau_r$ 是在某一参考温度下的 $\tau_p$ 值。如果弛豫方程仅由单一弛豫时间来表达，式(3-67)可以写成式(3-63)的 Tool 方程式(Scherer,1986b)。Narayanaswamy 把弛豫时间表达成 Arrhenius 方程形式：

$$\tau_p = \tau_0 \exp\left[\frac{x\Delta E}{R_g T} + \frac{(1-x)\Delta E}{R_g T_f}\right] \tag{3-69}$$

式中 $x$ 是非线性参数，区分温度和假想温度对温度的依赖性。这样导出了一个比式(3-64)更好的表达 $\eta$ 或 $\tau_p$ 对温度依赖性的表达式。但它仍然只适用于有限的温度范围(通常对硅酸盐玻璃大约为 100℃)。为表达更宽温度范围的黏度，需要使用式(3-47)即 VFT 式。

假如弛豫函数 $M_p$ 用式(3-42)表达，那么假想温度可以分解成部分假想温度(PFT)(Rekhson,1986;Scherer,1986b)：

$$T_f = \sum_{k=1}^{N} w_k T_{fk} \tag{3-70}$$

式中每个 $T_{fk}$ 随弛豫时间 $\tau_k$ 呈简单的指数形式弛豫(也即它们单独地服从 Tool 方程)。这在形式上与前面 3.4.3.2 节讨论过的序参数模型一致。每个 PFT 代表一个序参数。当有一个以上的 PFT 时，Prigogine-Defay 比式(3-45)将大于 1，这与实验观察结果相一致。Rekhson(1986)指出如何用 PFT 的独立弛豫解释正交试验结果。所测定的性质值反映平均 $T_f$，但是样品的热历史决定 PFT 的分布，许多不同的分布可以有同一平均值。图 3-19b 中的两个弛豫过程对应两个部分假想温度。

Narayanaswamy 的理论已经在许多种液体中广泛测试过(参见 Moynihan 等

(1976b);Mazurin(1977)和 Scherer(1986b))。结果表明它可以描述弛豫的所有基本特征。非指数性可以在式(3-42)或(3-43)表达弛豫函数时体现出来。KWW 函数(本书中由 Moynihan 等人(1976a)引入的)是最有用的函数,特别是当 $0.6<\beta<0.8$ 时。非线性可用式(3-69)表达($0.4<x<0.6$)。图 3-17 中的曲线就是这样计算出来的(Scherer,1986a)。这一理论特别成功的例子可用图 3-24 来说明。

• p. 154 •

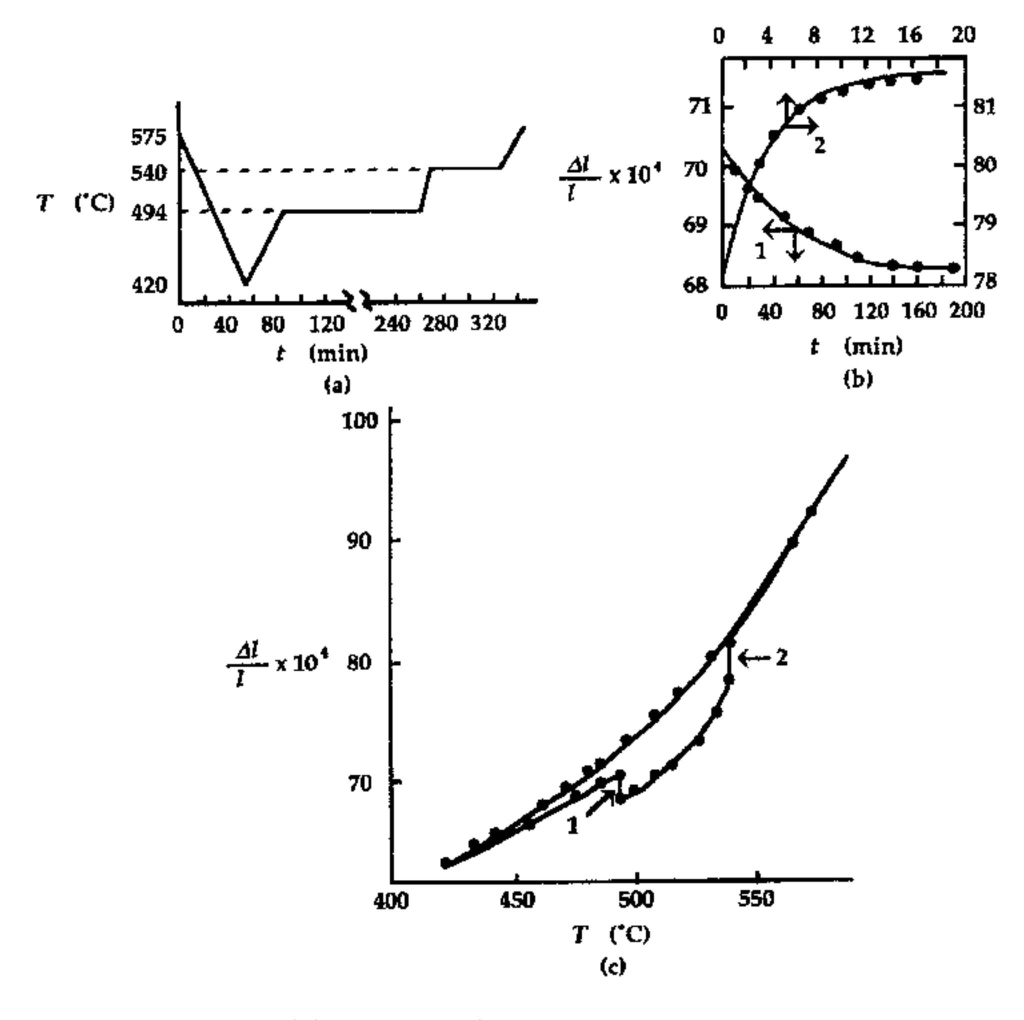



图 3-24 $Na_2O$-CaO-$SiO_2$ 玻璃($T_g=524$℃)长度变化的计算值和测量值(点)。(a)热历史;(b)等温保持在 494℃(曲线 1 对应下面的时间坐标),540℃(曲线 2,对应上面的时间坐标);(c)整个热循环中长度变化[出自 Mazurin 等(1975)]

图中(a)部分代表热循环,(b)部分表示保温过程中的弛豫,(c)部分代表整个循环中的膨胀曲线。b,c 部分的计算曲线与测量数据符合得很好。在实际检测的温度范围不大的情况下,温度跳跃,交叉和连续冷却均可以定量地用这一模式表达。该模式不能在太宽的温度范围内适用的原因还不太清楚。但很可能是以下二个原因引起:(1)弛豫时间分布随温度而变化(或者是 KWW 公式中 $\beta$ 指数变化);(2)Arrhenius 方程式,式(3-69)的适用范围较窄。第一个问题已经在几个模型中作了讨论(Mazurin 和 Starsev,1981;Scherer,1986a)。但这一问题看来还是取决于选择一个合适的弛豫时间表达形式。一个特别有效的

修正(Scherer，1984a)是用 Adam-Gibbs 方程来代表 $\tau_p$，使用式(3-49)和(3-50)。如果依照 Hodge(1987)采用 Angell 和 Sichina(1976)提出的 $\Delta C_p \approx$常数的近似，弛豫时间可表达成：

• p. 155 •

$$\tau_p = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{T(1 - T_K/T_f)}\right) \tag{3-71}$$

在平衡态 $T_f = T$，式(3-71)变成 VFT 公式(3-47)，$T_0$ 等于 Kauzmann 温度 $T_K$，因此它可以正确地描述平衡曲线的形状。在等结构条件下($T_f$=常数)，式(3-71)具有 Arrhenius 方程(3-48)的形式，以保持和实验观察相一致(见图 3-21)。另外，式(3-71)为把假想温度结合到 $\tau_p$ 中提供了理论基础，并提出了非线性参数 $x$ 的表达式(Hodge，1987)：

$$x = 1 - T_K/T_f \tag{3-72}$$

正如 Howell 等人(1974)所指出，AG 方程的独特之处在于它可以控制平衡曲线的形状以及等结构曲线的斜率。Hodge(1987)发现把 AG 方程结合到 Narayanaswamy 模型中去可以在高分子材料 $T_g$ 以上温度焓弛豫结果上得出比式(3-69)更好的拟合结果。在其它情况下(Scherer，1984a，1986a；Opalka，1987；Crichton 和 Moynihan，1988)用式(3-49)或(3-69)拟合的结果均很好，但是 AG 方程形成了有物理意义的参数(例如有正确数量级的前指数因子)。这一理论也可以很好地描述简化 Ising 模型的非线性弛豫性质。

Moynihan 等人(1974，1976b)指出式(3-67)到(3-69)可以导出类似于式(3-66)的 $T_g$ 对冷却速率 $q$ 的关系式：

$$\frac{\mathrm{dln}(1/T_g)}{\mathrm{dln}|q|} = -\frac{R_g}{\Delta E} \tag{3-73}$$

再一次表明 $T_g$ 随 $q$ 的变化取决于平衡态黏度对温度的依赖性。在式(3-67)的数值分析结果以及用 Adam-Gibbs 方程表达 $\tau_p$ 的基础上，Scherer(1984a)总结出下面一般形式的移动表达式：

$$\frac{\mathrm{dln}(\tau_p)}{\mathrm{dln}|q|} = -1 \tag{3-74}$$

Narayanaswamy(1988)提出了式(3-67)中 $T_g$ 随 $q$ 移动含义的严格分析。由 Ritland(1954)和 Moynihan(1974，1976b)推出的表达式是正确的，并与弛豫函数的形式无关。Narayanaswamy 发现式(3-74)并不完全正确，尽管它在数值上是精确的。

## 3.5 粘 弹 性

关于粘弹性理论已经在几本书中出现过，这里只讨论一些基本要素。Christensen(1982)提出了粘弹性(VE)的严格数学处理方法，更具有可读性的关于粘弹性的讨论是 Ferry(1961)关于有机高分子的。Scherer(1986b)提出了 VE 理论，并指出如何将它们结合到 Narayanaswamy 理论中去以计算热应力。本节内容就是建立于那本书上的。

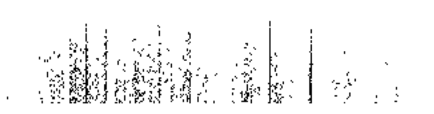
• p. 156 •

### 3.5.1 弹性、应力弛豫和蠕变

#### 3.5.1.1 弹性

应力和应变之间的数学关系称为结构方程。对于一个各向同性的弹性材料，例如玻





璃，结构方程只需要二个参数：切变模量($G$)和体积弹性模量($K$)，或杨氏模量($E$)和泊松比($\nu$)。一个纯切应力只引起形状变化而不引起体积变化。应变和应力的关系为：

$$\sigma_{zx} = 2G\varepsilon_{zx} \tag{3-75}$$

$\sigma_{ij}$和 $\varepsilon_{ij}$的下标表示 $i$ 轴垂直于应力作用的平面，应力作用方向是 $j$ 轴，对于切变 $i \neq j$，当施加如图 3-25(b)所示三轴应力时，体积应变($\varepsilon$)大小为

$$\frac{\Delta V}{V} \equiv \varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z \tag{3-76}$$

它与静态应力的关系如下：

$$\sigma = 3K\varepsilon \tag{3-77}$$

式中

$$\sigma = \sigma_x + \sigma_y + \sigma_z \tag{3-78}$$

定义拉应力是正值，压力按常规是负的，并定义为

$$P = -(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)/3 \tag{3-79}$$

如果应力($\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$)不全相同，那么有体积和形状两方面的变化，例如，当应力是单轴时(图 3-25(c))，应力和应变的关系为

$$\sigma_z = E\varepsilon_z \tag{3-80}$$

• p. 157 •

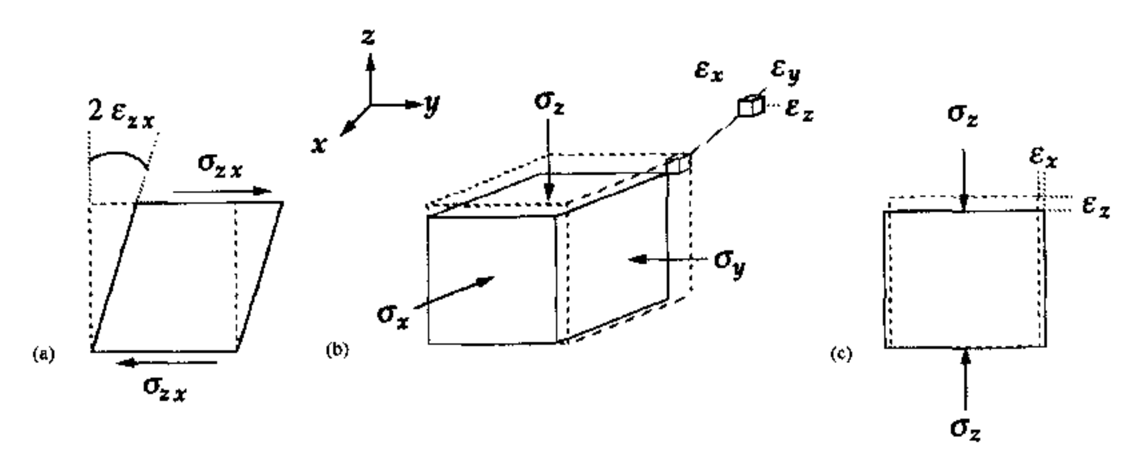



图 3-25 单位立方体的变形模式。(a)纯切应力只引起形状的变化而无体积改变；(b)三轴应力引起体积变化，如果每个垂直应力不相等，还将引起形状变化；(c)单轴应力作用下，根据泊松效应，将在垂直于应力的方向产生应变 $\varepsilon_y = -\nu\varepsilon_z$

在这种情况下，应力可以是 2/3 的应变和 1/3 的伸长。轴向压缩引起立方体在 $x$ 和 $y$ 方向的扩展，这称之为泊松效应，各应变之间的关系为

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = -\nu\varepsilon_z \tag{3-81}$$

对于一般应力状态，弹性结构方程可写成(Timoshenko 和 Goodier，1970)：

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E}[\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)] \tag{3-82a}$$

$$\varepsilon_y = \frac{1}{E}[\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)] \tag{3-82b}$$

$$\varepsilon_z = \frac{1}{E}[\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)] \tag{3-82c}$$

各结构参数的关系可由下式表达：

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \tag{3-83a}$$

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \tag{3-83b}$$

$$E = \frac{9KG}{2K+G} \tag{3-83c}$$

$$\nu = \frac{2K-2G}{2(2K+G)} \tag{3-83d}$$

3.5.1.2 蠕变和应力弛豫

应力引起粘弹性(VE)物质的流动，因此结构参数是时间的函数。例如，当施加一恒定切应力时，切应变为

$$\varepsilon_{xx} = \sigma_{xx} J_1(t) \tag{3-84}$$

式中 $J_1$ 是切变柔量。粘弹性材料对于恒定应力的响应称为蠕变柔量。最简单的表达粘弹性性质的模型是图 3-26(a)所示的 Maxwell 元件。弹簧表现出对应力的瞬间弹性响应，而缓冲器则表现为粘流。这一元件的柔量可表达为

$$J_1(t) = \frac{1}{2G} + \frac{t}{2\eta} \tag{3-85}$$

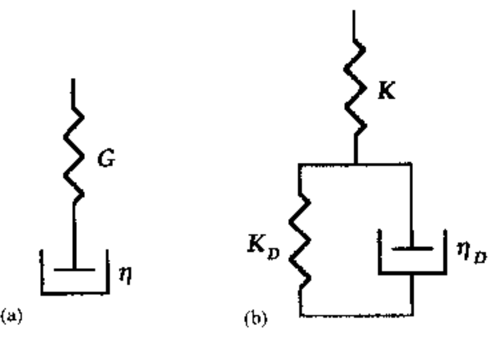



图 3-26 粘弹性弛豫的力学模型。(a)Maxwell 元件包括对应于弹性切变模量的弹簧，对应于切变黏度 $\eta$ 的减震器(代表一个在油中移动的活塞)；(b)膨胀弛豫可以简单地表达为对应弹性体模量 $K$ 的弹簧和 Voigt 元件串联而成，Voigt 元件是由一弹簧和一个减震器并联组成。Voigt 元件中的弹簧限制体积收缩量

假如黏度无限大(对玻璃态的合理近似)，则响应是纯弹性的($J_1=1/2G$)；但如果黏度很低，相对粘应变，弹性应变可以忽略。从式(3-84)和(3-85)可以清楚地看到当 $t=\tau$ 时粘应变与弹性应变相当($\tau$ 是 Maxwell 弛豫时间)，

$$\tau = \eta/G \tag{3-86}$$

如果对 Maxwell 元件施加一固定应变，应力按下式弛豫：

$$\sigma_{xx} = \varepsilon_{xx} G_1(t) \tag{3-87}$$

式中切变弛豫函数由下式给出：

$$G_1(t) = 2Ge^{-t/\tau} \tag{3-88}$$

• p. 158 •

在施加应变的瞬间，$G_1(0)=2G$，因此式(3-87)和(3-88)表明起始应力与纯弹性物质中一样[式(3-75)]，当样品沿应力方向流动时，应力减少为零。

粘弹性材料在一纯静力学的负荷下也弛豫，但是体积变化不大，因此应力一般不会弛豫到零。当施加一恒定静力学的应力后，体积应变为

$$\varepsilon = \sigma J_2(t) \tag{3-89}$$

式中 $J_2(t)$ 是膨胀柔量，最简单的代表膨胀弛豫的力学模型见图 3-26(b)。这一模型的柔量是

$$J_2(t) = \frac{1}{3K} + \frac{1}{3K_D}(1-e^{-t/\tau_D}) \tag{3-90}$$

式中膨胀弛豫时间由下式决定：

$$\tau_D = \eta_D / 3K_D \tag{3-91}$$

必须指出控制体积弛豫的黏度不一定与切变黏度相等。实验结果表明 $\eta_D$ 可以比 $\eta$ 大好几倍，但它们有相同的温度依赖性。

这些简单力学模型忠实地反映了粘弹性响应的基本特征。实际材料的性质更加复杂。氧化物玻璃的切变弛豫函数必须用弛豫时间分布来表达(这可用一组平行的 Maxwell 元件表达)：

$$G_1(t) = 2G\sum_{k=1}^{N} w_k \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right) \tag{3-92}$$

或 KWW 方程式：

$$G_1(t) = 2G\exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right] \tag{3-93}$$

DeBast 和 Gilard(1963)指出式(3-93)可以很好地表达 $Na_2O$-$CaO$-$SiO_2$ 玻璃的弛豫特征。Rekhson 和 Ginzburg(1976)指出在许多玻璃中应力弛豫可以用式(3-93)表达($\beta=0.5$)。这仅仅是一个好的近似。由式(3-93)不能得出很精确的数据拟合。例如 Kurkjian(1963)关于 $Na_2O$-$CaO$-$SiO_2$ 玻璃切变弛豫的数据要采用 $N=6$ 的式(3-92)拟合。

氧化物的切变柔量由下式给出：

$$J_1(t) = \frac{1}{2G} + \frac{1}{2G_d}[1 - \phi_1(t)] + \frac{t}{2\eta} \tag{3-94}$$

式中 $\phi_1(t)$ 是一个由一系列指数函数或 KWW 方程总和代表的函数。因此 $\Phi_1(0)=1$，当 $t\to\infty$ 时 $\Phi_1(t)\to 0$。即使 $G_1$ 和 $\Phi_1(t)$ 由同样的函数形式给出，弛豫和蠕变的弛豫时间也不是由简单的方式相关联。最方便的从 $J_1$ 计算 $G_1$ 或反过来由 $G_1$ 计算 $J_1$ 的方法是使用 LaPlace 转换(Scherer，1986b)。式(3-94)的第二项表示滞后弹性应变，$G_d$ 是滞后弹性切变模数。

三个对切应变有贡献的因素可以解释如下。当应力开始作用时，就有源于键伸缩的瞬间弹性响应，此时没有分子构型的变化；滞后弹性响应是分子键或群的逐渐解开引起的；粘流发生在这些结构单元相互流动的时候。当应力撤除后，键很快反弹到原来长度，弹性应变迅速恢复。滞后弹性应变也在结构回复到平衡构型后恢复。形变恢复所需时间与形成应变所需的时间相同。粘应变不能恢复。

· p. 159 ·

氧化物的膨胀柔量可以表达成：

$$J_2(t) = \frac{1}{3K} + \frac{1}{3K_D}[1 - \phi_2(t)] \tag{3-95}$$

式中 $\phi_2(t)$ 是可以用指数形式的总和或 KWW 方程代表的函数。Corsaro(1976a)指出 $B_2O_3$ 的膨胀弛豫可以用 KWW 式代表 $\Phi_2(t)$，其中 $\beta=0.6$。最终应变比瞬间应变大三倍。$J_2(0)/J_2(\infty)=0.3$，他进一步提出(Corsaro，1976b)由于弛豫的非指数性质，交叉效应(3.4.1.5节中讨论的)可以用对一样品施加一系列压力跳跃而产生。

因为膨胀模量弛豫到其起始值的分数值(一般为 1/3)，而切变模量减到零，那么单轴或双轴应力的弛豫是由切变性质所决定这一点也就可以理解了。例如对于切变响应由式(3-88)给出的材料，并且假定它不表现膨胀弛豫($J_2=1/3K$)，它对一恒定轴应变 $\varepsilon_z$ 的响

应是(Scherer 和 Rekhson,1982a)

$$\sigma_z(t) = E\varepsilon_z e^{-t/\tau_u} \tag{3-96}$$

因此,切变变形允许单轴应力弛豫到零,尽管应力是部分静态的。单轴弛豫时间 $\tau_u$ 是切变弛豫时间的 $3/2(1+\nu)\approx1.2$ 倍。应力分析时可以忽略膨胀弛豫,除非样品受三轴约束的情况,这时切变变形受到制约。

3.5.1.3 黏度

可以看出切变黏度是与切变弛豫函数相关的:

$$\eta = \frac{1}{2}\int_0^\infty G_1(t)\mathrm{d}t = G\bar{\tau} \tag{3-97}$$

式中 $\bar{\tau}$ 是平均弛豫时间,如果 $G_1(t)$ 由式(3-92)给出:

$$\bar{\tau} = \sum_{k=1}^{N} w_k\tau_k \tag{3-98}$$

假如 $G_1$ 是由式(3-93)给出(DeBast 和 Gilard,1963):

$$\bar{\tau} = \frac{\tau}{\beta}\Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \tag{3-99}$$

式中 $\Gamma$ 是伽玛函数,比较式(3-86)和(3-97),可以看出玻璃中 Maxwell 弛豫时间是平均弛豫时间。实验研究证实实际测定(例如在蠕变实验中)的黏度与式(3-97)应力弛豫数据的积分值相吻合。比较式(3-38)和(3-97)可以看出结构弛豫时间和应力弛豫时间是成比例的。但实验(Rekhson,1975)表明 $K_p$ 比 $G$ 小大约一个数量级。使得等结构黏度测量成为可能的原因是(Mazurin 等,1979)在结构弛豫形成 $T_f$ 的大变化之前可测量大小的蠕变已经出现。

· p. 160 ·

从方程式(3-84)和(3-94)可以看出蠕变实验中切应变速率趋向一极限:

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon_{xz}}{\mathrm{d}t} \xrightarrow[t\to\infty]{} \frac{\sigma_{xz}}{2\eta} \tag{3-100}$$

假如所加应力是单轴的,而不是纯切变,对应的函数为

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon_z}{\mathrm{d}t} \xrightarrow[t\to\infty]{} \frac{\sigma_z}{3\eta} \tag{3-101}$$

因此黏度可以由应变对时间曲线的斜率来决定,只是需要等到滞后的弹性应变全部形成后。氧化物液体表现出 Newton 型黏度。这表明黏度不依赖于所加应力的大小,也意味着弛豫时间决定应力弛豫,蠕变与所加应力无关。因此氧化物是线性粘弹性体,这与结构弛豫的特征相反。结构弛豫取决于温度跳跃的大小和方向,应力弛豫速率对于拉或压缩应力均一样。

实际上这只是大致正确。如果应力大到足以严重影响液体的结构,会出现非线性效应,但是要形成非线性的应力很大。在 $Na_2O$-$CaO$-$SiO_2$ 玻璃中(Scherer,1986b)12MPa 的压力在热力学意义上相当于 1℃温度变化。在温度跳跃大于 5℃时结构弛豫的非线性已经很明显,因此对应应力弛豫的非线性产生所需的压力须大于 60MPa。实际上 Simmon 等人(1982)发现了在那么大的扭转应力下的非牛顿特性。Li 和 Uhlmann(1970)指出碱金属硅酸盐玻璃在切变应力超过 100MPa 时表现出非牛顿特性。在上述二种情况下,黏度降低一

个或更多的数量级。这与分子动力学计算结果相一致。这一计算结果表明在高应力下发生液体结构的灾变，原子排列成层状，容易滑动。在纯静压负荷下可以观察到非常有趣的效应，静态压缩将导致黏度增加(尤其是自由体积模型适用的情形)。

但是 Sharma 等(1979)发现 $GeO_2$ 的黏度在高压负荷下下降。Mysen 等人(1980)的研究表明在网络硅酸盐中，当平均硅原子的非桥氧数少于一个时表现出上述特征。高修饰网络如 $Na_2O \cdot SiO_2$(每个硅原子具有二个非桥氧)表现出正常性质，即 $\eta$ 随压力增加而增加。但是氧化锗(没有非桥氧)不表现正常行为。这一实验结果已为分子动力学计算所证实(Angell 等，1982)。

### 3.5.2 温度依赖性

弛豫和蠕变速率对温度的依赖性大，我们首先看看粘弹性响应在等温实验中不同温度下如何变化，液体在实验中保持在热力学平衡态，我们应考虑到结构弛豫和应力弛豫同时发生的场合。

· p. 161 ·

#### 3.5.2.1 平衡液体

因为弛豫时间正比于黏度，应力弛豫速率随温度迅速上升。例如，对玻璃施加一恒定切应变，切变弛豫函数随温度变化的情况见图 3-27。图中数据是按 $\log t$ 绘成图，如图 3-27(b)所示，不同温度的弛豫曲线具有相同的形状，但是沿横坐标移动。我们称 $A$ 和 $B$ 点之间的距离为 $\log[a(T_1)]$，它等于 $D$ 和 $E$ 的距离。如果 $T_1$ 温度的数据对应 $\log t+\log[a(T_1)]=\log[ta(T_1)]$ 作图，其数据正好与 $T_2$ 时的重合。类似地，如果我们把 $C$ 和 $B$ 之间的距离(负)定义为 $\log[a(T_3)]$，以 $\log[ta(T_3)]$ 为横坐标画 $T_3$ 温度下的数据，这些数据与 $T_2$ 时的数据重合。这样移动函数 $a(T)$ 可以用来产生单一主曲线，以适合所有数据。对于不同温度，弛豫函数对 $\log t$ 的曲线有同样形状的材料是可以做到这点的。表现这种性质的材料称之为热流变简单材料(Thermorheologically simple 简称 TRS)。

按式(3-92)定义，只有在所有弛豫时间有相同温度依赖性(对所有 $k$，$\tau_k \propto \eta$)以及权重因子是常数($w_k \neq w_k(T)$)的情况下，材料才表现出 TRS 特性。如果弛豫函数用式(3-93)表示，TRS 要求幂指数 $\beta$ 与温度无关。在任意一种情况下，移动函数代表平均弛豫时间对温度的依赖性，

· p. 162 ·

$$a(T)=\frac{\bar{\tau}(T_r)}{\bar{\tau}(T)} \tag{3-102}$$

式中 $T_r$ 是参考温度，其它温度下的数据全部移靠这一参考温度下的数据组。

在弛豫研究中，引入简化时间比较方便：

$$\xi \equiv ta(T)=\frac{t\bar{\tau}(T_r)}{\bar{\tau}(T)} \tag{3-103}$$

式中当 $T=T_r$ 时，$\xi=t$，一般 $\xi$ 代表在温度 $T_r$ 下发生与温度 $T$ 时间 $t$ 内同等的弛豫所需的时间。

热流变的简单性首先是由 Leaderman(1943)在研究有机高分子时发现的，后来在氧

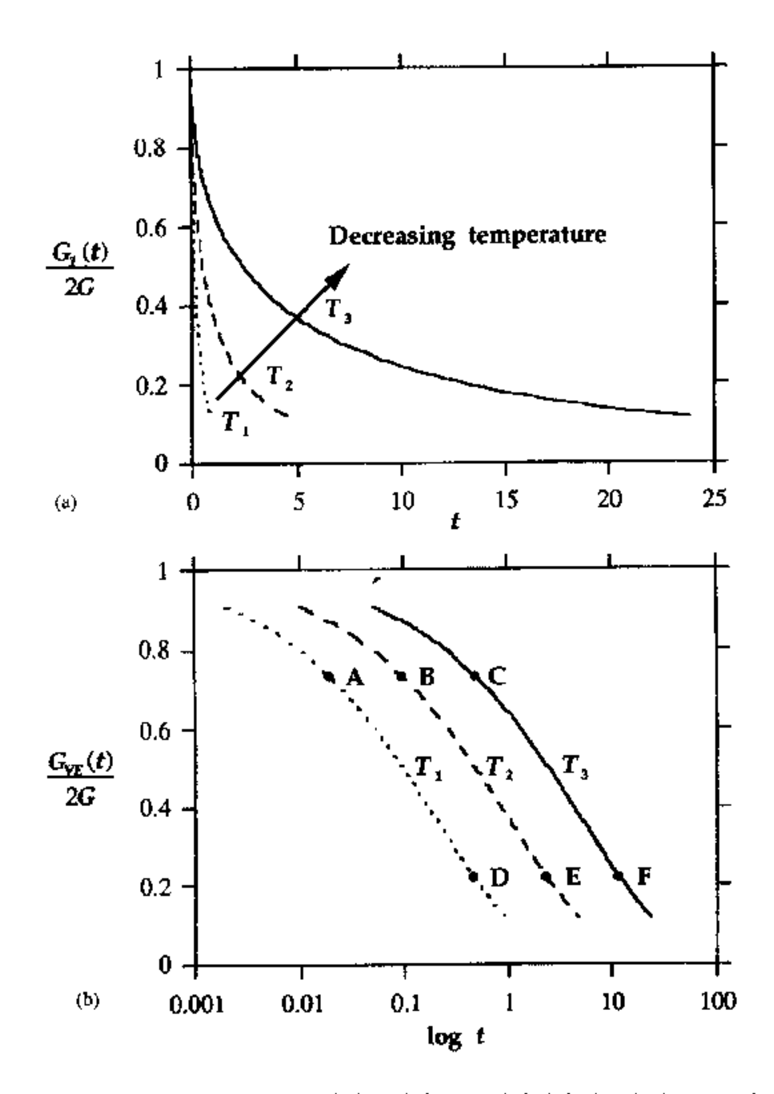



图 3-27 在不同温度下热流变简单材料的切变应力弛豫。(a)弛豫速率随温度增加,(b)用 log$t$ 作横坐标时,曲线有同样形状,但是沿横坐标移动一定距离

化物中也发现普遍存在(Scherer,1986b)。必须指出 TRS 只是大致正确的。在 $T_g$ 温度以上弛豫时间分布较窄,然而对于氧化物,TRS 提供了在至少 $T_g \pm 50$℃范围内的极佳近似。这对热力学很有帮助,将在 3.5.3 节中讨论。

3.5.2.2 非平衡液体

Hopkins(1958)指出对于非等温条件下 TRS 材料的应力弛豫可用下式表达简化时间来加以分析:

$$\xi = \bar{\tau}(T_r)\int_0^t \frac{dt'}{\bar{\tau}[T(t')]} = \int_0^t a[T(t')]dt' \tag{3-104}$$

在应力弛豫函数中用 $\xi$ 代替 $t$,在等温测试中,$\xi/\bar{\tau}(T_r)=t/\tau$,如果 $T=T_r$ 则 $\xi=t$。这是平衡液相 TRS 的必然结果。但是,当温度改变导致液体偏离平衡后,TRS 还能否保持就不清楚了。也即弛豫函数的形式在非平衡条件下将发生变化。DeBast 和 Gilard(1963)用一个巧

妙的实验测试了这一提法。他们在同一样品上同时测定了结构弛豫和单轴应力弛豫。平衡弛豫应该服从：

$$\frac{\sigma_z(t)}{\sigma_z(0)}=\exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_u}\right)^{\beta}\right] \tag{3-105}$$

式中 $\beta=0.54$，非平衡实验是这样做的，将 $T_1$ 平衡样品的温度改变到 $T_2$（约 30℃变化），同时加一负荷，利用测定的 $\eta(t)$，并假设 $\tau_u\propto\eta$，他们得出下面预测弛豫过程的方程式：

$$\frac{\sigma_z(t)}{\sigma_z(0)}=\exp\left[-\left(\int_0^t\frac{\mathrm{d}t'}{\tau_u(t')}\right)^{\beta}\right] \tag{3-106}$$

计算曲线与这一温度跳跃之后所测的弛豫函数很一致。Rekhson 等(1977)也做过相似的实验，他们在实验中改变负荷以及温度二个参数，利用测定的 $\eta(t)$，他们得出了与实验结果相一致的计算结果。因此 TRS 确实可以用于非平衡状态。

• p. 163 •

### 3.5.3 热应力的计算

热力学对玻璃的许多应用具有重要意义。它取决于结构和应力弛豫。我们简单地回顾一下发生在金属玻璃封接复合体中由非匹配热膨胀引起的应力分析以及冷却液体形成玻璃导致的应力。热应力的起源示于图 3-28。A 和 B 层分别代表复合体中的玻璃和金属元件，它们在冷却 $\Delta T$ 后有不同的收缩量，$\varepsilon_{fA}$和 $\varepsilon_{fB}$是自由应变，它发生在物质不互相形成粘合的情况下。例如，如果 $\alpha_A$ 是 A 物质的线膨胀系数，那么 $\varepsilon_{fA}=\alpha_A\Delta T$，当层与层之间有粘合时，冷却中它们必须以同等量发生收缩，因此真实应变 $\varepsilon_A=\varepsilon_B$，是自由应变的权重平均。在这种情况下，真实应变超过 A 层中的自由应变，A 层被迫压缩，而 B 层出现拉伸。这类热应力是由不相似层的热膨胀不匹配引起，在复合体中很常见。

另一类热应力是成分均一材料中由温度梯度引发的。A，B 二层是相同材料，但是它们的自由应变不同，这是因为每层加热或冷却的量不同。这类应力在液体的迅速冷却中形

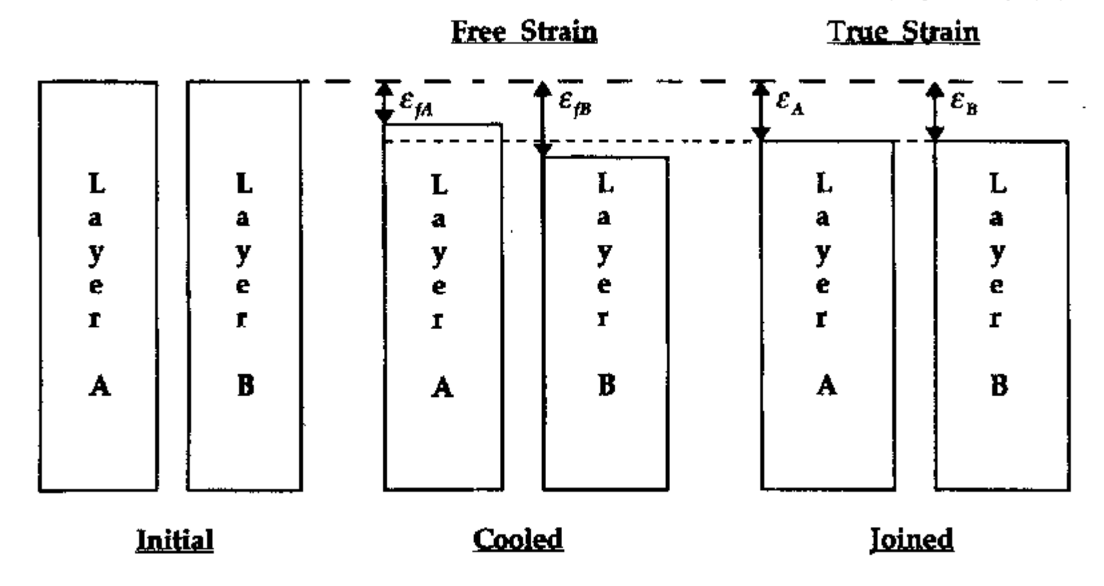



图 3-28 在热膨胀中非匹配引起的应力。当 A，B 层均冷却时，它们收缩量不同。自由应变，$\varepsilon_{fA}$，$\varepsilon_{fB}$是与每层的热膨胀系数成正比的。当它们连在一起形成复合体时，每层的真实应变相等，是自由应变的权重平均值

成。它被用于在淬火过程中在玻璃表面产生压应力以增强玻璃体(参见 3.5.1 节)。这种应力可以用在 $T_g$ 附近的热处理来消除,退火过程允许粘弹性弛豫,非匹配应力不能用退火来消除,因为从退火温度冷却时又会形成新的应力。

• p. 164 •

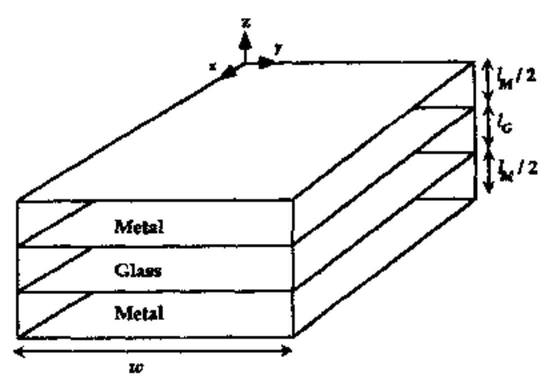



图 3-29 由夹在二块金属中的一块玻璃组成的三明治封接平面复合体;玻璃和金属层的总厚度是 $l_M$ 和 $l_G$。封接体的宽度为 $w$

3.5.3.1 玻璃-金属封接

作为复合体非匹配应力的简单例子,我们讨论图 3-29 所示的三明治式封接。为计算应力我们用修正过的可用于自由应变的弹性基本方程。这些方程有以下形式(Timoshenko 和 Goodier,1970):

$$\epsilon_{xi} = \epsilon_{fi} + \frac{1}{E}[\sigma_{xi} - \nu_i(\sigma_{yi} + \sigma_{zi})] \tag{3-107}$$

式中下标 $i$ 分别是代表玻璃和金属层的 $G$ 和 $M$。对称的问题需要 $\sigma_x=\sigma_y,\epsilon_x=\epsilon_y$;因为垂直于平面的方向无约束 $\sigma_z=0$。在每一平面的边缘作用力的大小是 $\sigma_{xi}l_iw$。通过整个复合体的力应该是零,因此

$$\sigma_{xG}l_Gw + \sigma_{xM}l_Mw = 0 \tag{3-108}$$

玻璃板面上的应力为

$$\sigma_{xG} = -K_G(\epsilon_{fG} - \epsilon_{fM}) = -K_G\int_{T_s}^{T_R}(\alpha_G - \alpha_M)\mathrm{d}T \tag{3-109}$$

式中:

$$K_G = \frac{E_G}{(1-\nu_G)(1+n)} \tag{3-110}$$

$n$ 是权重因子。也称为刚性比,由下式给出:

$$n = \frac{l_G}{l_M}\left(\frac{E_G}{1-\nu_G}\right)\left(\frac{1-\nu_M}{E_M}\right) \tag{3-111}$$

因此应力取决于各层自由应变的差值。自由应力从设置温度($T_s$)计算,在这一温度以下玻璃表现弹性,直到室温。一般这种复合体是在高温联结的,在这一温度玻璃层可以流动,当冷却温度进入玻璃转变区域时开始形成应力。选择合适的 $T_s$ 具有一定的技巧性。因为从液体到弹性体的转变并不发生在某一固定温度,而是在一定温度范围实现的。这个问题在下面将要讨论的粘弹性分析中不存在。

三明治式封接中应力的严格计算可以从粘弹性基本方程着手获得。但是这些方程均是时间的复杂函数。幸运的是对于 TRS 材料在经过 Laplace 转换后其 VE 方程形式简单。热膨胀非匹配问题可以用直接的方式解决(在 Scherer,1986b 中有详细讨论)。如果玻璃单轴弛豫函数可由式(3-96)给出,式(3-109)可以用下式取代(Scherer 和 Rekhson,1982h):

$$\sigma_{xG} = -K_G\int_{T_0}^{T_R}\exp\left[-\int_{t(T)}^{t(T_R)}\frac{\mathrm{d}t'}{\tau_G}\right]\cdot(\alpha_G - \alpha_M)\mathrm{d}T \tag{3-112}$$

· p. 165 ·

上式与式(3-109)不同之处在于自由应变是从冷却开始的 $T_0$ 温度计算，从液相到玻璃态性质的转变是由弛豫时间 $\tau_G$ 决定：

$$\tau_G = \frac{\tau_u}{2(1-\nu_G)(1+n)} \tag{3-113}$$

(用实际的玻璃弛豫函数来计算将导出比式(3-112)更复杂的表达式，但是复合体的平均弛豫时间仍用式(3-113)表示)复合体的弛豫时间取决于刚性比(这一事实曾由 Rekhson 和 Mazurin(1977)先发现并作了解释)，其原因如下：如果三明治是由很薄的玻璃层和厚的金属层所组成，$n$ 就小。随着冷却过程的进行玻璃变硬，较大的金属元件在玻璃中产生一个大应力，迫使其流动，因此应力很快消除了。在 $n$ 小时，在金属层施加的外力下玻璃被迫移动直到其黏度变得很高无法移动为止。另一方面，如果玻璃层比金属层厚得多($n$ 值大)，金属不能产生很大的应力于玻璃上，玻璃几乎不流动，应力弛豫缓慢。这意味着复合体的有效设置温度取决于 $n$，$n$ 小时 $T_s$ 变得较低。

Rekhson(1979)(由 V. Ginzburg 帮助完成实验)研究了一系列同种材料不同刚性度的三明治封接复合体的应力，得出了图 3-30 所示的异常结果。其中弹性解表明当玻璃层变薄时应力增加(因为弹性层迫使它产生更多变形)。实验数据却表现出相反趋势。原因是刚性度控制玻璃停止流动的温度，因此设置温度 $T_s$ 随 $n$ 而变。弹性分析无法预测这一影响的数量大小。因此应力是在 $T_s$ 不依赖 $n$ 的假定上计算出来的。考虑结构弛豫和粘弹性二个因素，Rekhson(1979)预测了应力随刚性比的变化趋势(图 3-30 中曲线 1)。这一结果表明在包括玻璃在内的热应力分析时考虑粘弹性行为的重要性。

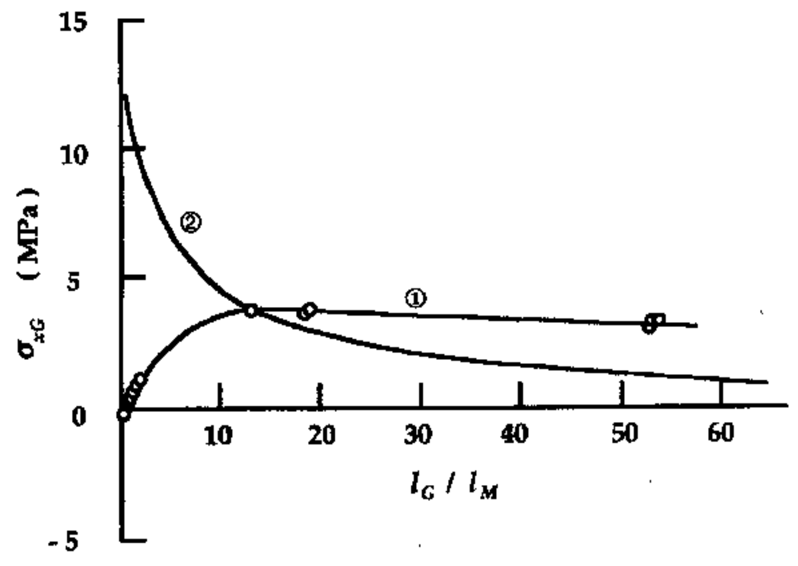



图 3-30 三明治封接体在室温下应力($\sigma_{xG}$)和玻璃与弹性层厚度比($l_G/l_M$)的关系，圆圈代表实验值，曲线 2 是由式(3-109)的弹性解所得结果，曲线 1 是考虑了结构弛豫和黏度之后的计算结果。封接体中弹性层是 $Al_2O_3$，[出自 Rekhson(1979)]

· p. 166 ·

使用 VE 分析时(Scherer 和 Rekhson，1982)，可以正确预测应力，如图 3-31 所示。曲线 1 和曲线 2 代表玻璃的单轴弛豫函数是由一个或二个指数形式表达时 VE 计算结果。

它们均与实验数据很一致。二条曲线均用 Narayanaswamy 理论(1971)说明结构弛豫对热膨胀系统和弛豫时间的影响。曲线 3 是从三个指数形式弛豫函数计算所得,但是忽略了结构弛豫,结果误差较大。这些结果表明二个重要事实:(1)准确预测玻璃热应力必须使用玻璃的粘弹性特性,但可以用简化表达式表示玻璃的弛豫函数;(2)只有在适当考虑了结构弛豫后粘弹性分析结果才是正确的。

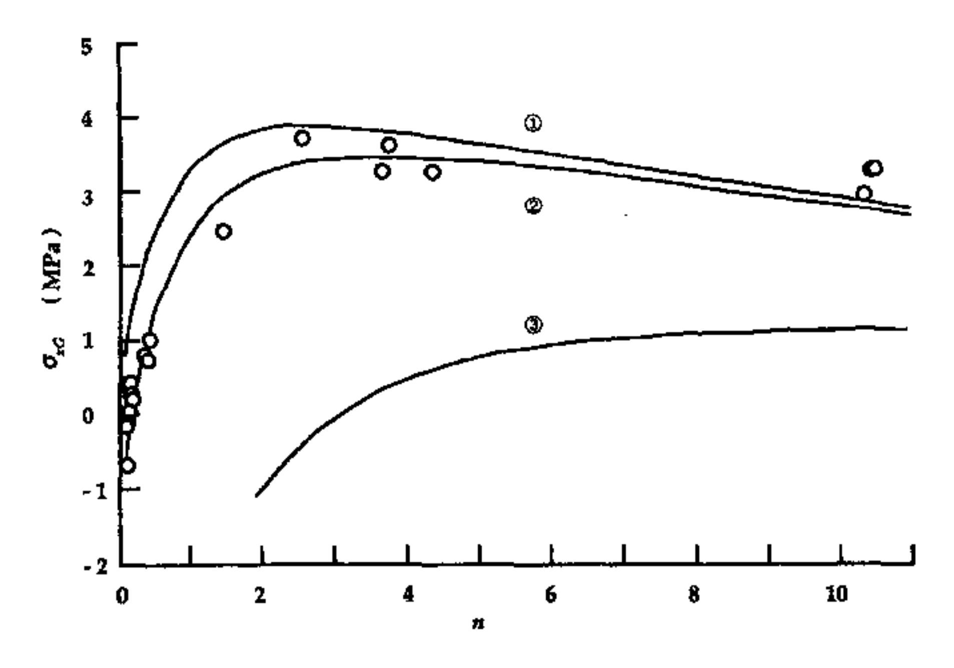



图 3-31　室温下封接体应力($\sigma_{xG}$)与刚性比 $n$ 之间的关系。如果粘弹性分析时假定一个弛豫时间,式(3-112)将导出曲线 1,假定三个弛豫时间形成曲线 2(与测量数据符合得很好)。曲线 1 和 2 在膨胀系数和弛豫时间的计算时均考虑了结构弛豫,因此与实验值相符合。曲线 3 也采用了三个弛豫时间的粘弹性分析,但是忽略了结构弛豫

3.5.3.2　淬火

淬火是一种通过在表面形成高压应力给玻璃赋予强度的急冷处理(见 3.5.1 节)。我们这里只简短地讨论一下淬火,因为残余应力的大小是由粘弹性和结构弛豫二方面控制。淬火过程由 Gardon(1980)作了很好的综述。在淬火板上应力的分布是呈抛物线状的。中间面上的张应力为 $\sigma_m$,表面压应力为 $\sigma_s=-2\sigma_m$。商业用窗玻璃淬火板的表面压应力一般为 $\sigma_s=-100$MPa。淬过火的玻璃中储藏的弹性能对玻璃断裂也有好处。淬过火的玻璃断裂碎片呈方块状,而没有淬火的玻璃裂开后呈刀片状。

· p. 167 ·

考虑图 3-32 所示的一弹性材料板从高温急冷并用气流对着喷向其表面时,其温度分布呈抛物线型,应力的起源可以从图 3-28 得知。B 是较冷的表面,A 是较热的内部,表面拉伸形成张力,因为内部不会让它自由收缩,随着冷却的进行,内外均趋向室温 $T_R$,因此差应变消失,应力也消失。在粘弹性板中,如果起始温度足够高,应力弛豫很快,以致于在没有形成任何大应力时温度分布就形成了。但是,随着板的冷却,它成玻璃态,因此我们得出一个有温度梯度的无应力弹性板(见图 3-32(b)曲线 2)。假如当中间面温度为 $T_g$ 时,表

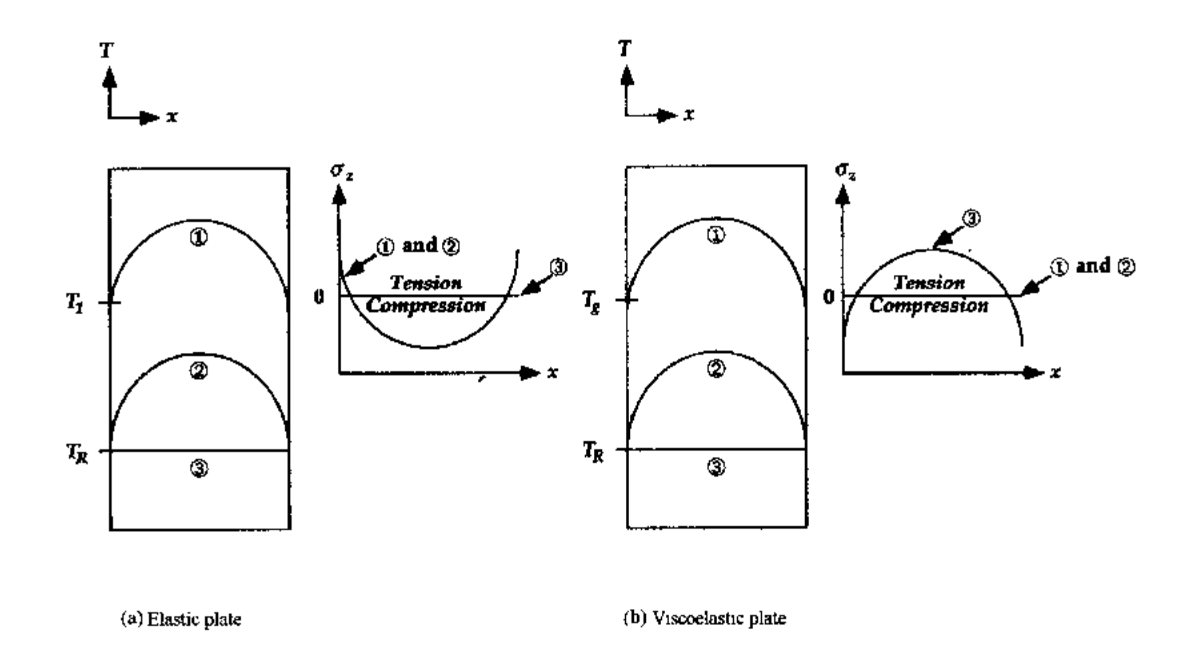



图 3-32 板的冷却过程中的应力分布。(a)弹性板;(b)粘弹性板。在弹性板中应力 $\sigma_z(x)$正比于抛物线温度梯度($T(x)$),当表面温度冷却到 $T_1$ 时 $T(x)$已成抛物线形分布,当弹性板冷却到室温 $T_R$ 时,应力消失(曲线 3)。在粘弹性板中,高温下应力迅速弛豫,温度分布梯度(曲线 1 和 2)没有产生应力。随着板冷却固化,当板冷却到室温 $T_R$ 时,板中间比表面收缩更多,形成残余压缩(曲线 3)

面温度 $T_s<T_g$,在板接近室温时,中间面收缩量为 $\alpha_G(T_g-T_R)$,它大于较冷的外部的收缩量 $\alpha_G(T_s-T_R)$。因此当温度平衡时形成一压力。

假如起始温度不足以高到应力发生瞬间弛豫,在冷却开始时会形成一张力,像在弹性情况下一样。这将减少残余压缩。在极端情况下,瞬间张力会引起冷却过程中出现断裂。这一效应如图 3-33 所示:最大的淬火只有在起始温度超过 650℃时才能达到,这时应力弛豫很快,不能形成瞬间张力。假如起始温度从<550℃开始,板表现出像如图 3-32 所示的弹性物质,没有残余应力形成。

• p. 168 •

前面的讨论忽略了急冷过程中结构弛豫的影响。实际上板内部和表面冷却速率的不同引起形成假想温度梯度,和真实温度梯度一致。这一影响的大小用图 3-34 表示。

在淬火板中,折射率的测定表明表面密度高,但是当板裂成碎片,应力消除后,出现相反趋势。在没裂的板中,压应力引起表面密度上升,但是当应力消除后,假想温度梯度出现,由于表面较快冷却带来的较高 $T_f$ 对应较低密度。

有许多预测淬火应力发展的模型,它们均由 Gardon(1980)进行过综述。Lee(1965)等的分析最先正确地结合了粘弹性效应,他们假定玻璃具有 TRS 性质,结果是

• p. 169 •

$$\sigma_z(x,t) = 3\int_0^t R[\xi(x,t) - \xi(x,t')] \cdot \frac{\partial}{\partial t'}[\varepsilon_z(x,t') - \alpha T(x,t')]\partial t' \qquad (3\text{-}114)$$

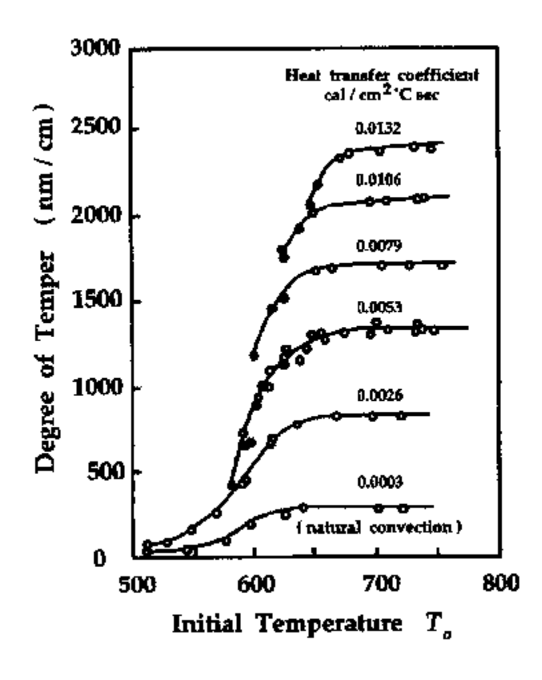



图 3-33 用板中间位置应力的光弹性测量值定义的淬火度。Gardon(1965,1980)指出应力随冷却速率增加而变大(取决于热传导系数)。冷却速度大时板的温度梯度也大。假如起始温度 $T_0>650$℃,形成没有大的应力的抛物线温度梯度,可得到最大淬火应力。当 $T_0<550$℃时,因为板是弹性的,不能进行淬火。实圆点代表因表面瞬间应力过大导致破裂的样品

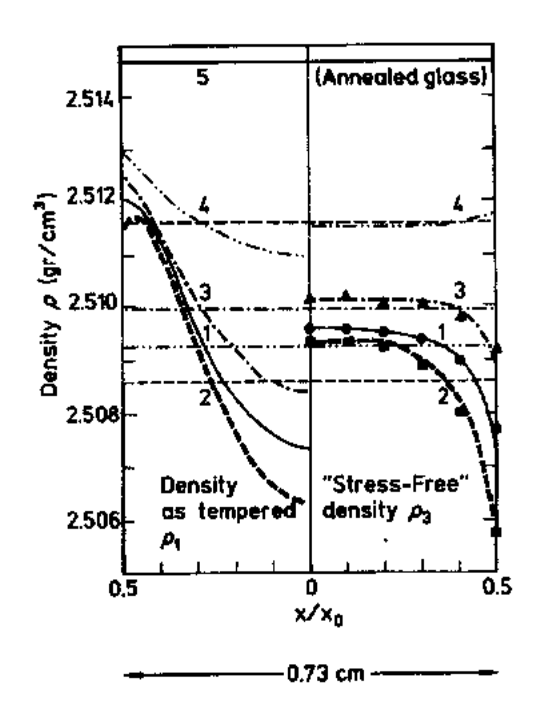



图 3-34 淬火玻璃中的密度分布(粗线表示),细水平线表示平均密度。按照淬火度的增加样品依次标为 5,4,3,1,2。No. 1 代表商业完全淬火样品[Gardon(1978)]

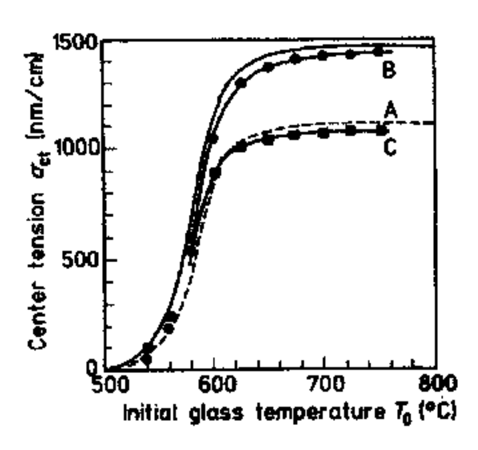



图 3-35 密度和黏度(或应力弛豫时间)的结构弛豫(SR)对淬火应力的影响。计算是建立在粘弹性模型之上的:点画线 A 代表没有考虑 SR 的情况;考虑 SR 的情况(实线);曲线 B 代表被抑制黏度的结构依赖性,曲线 C 代表被抑制密度的结构依赖性[来自 Narayanaswamy(1978)]

其中 $R(\xi)$是一个双轴弛豫函数,是 $E/3(1-\nu)$的模拟量。除了简化时间是位置和时间的函数外上式与 3.5.3.1 节中复合体应力表达式相似,应力在高温下弛豫更快,因为整个板中应力必须平衡,弛豫把应力转向较冷层,因此在某一层中的应力与其它所有层的应力相关,计算更为复杂。Narayanaswamy 和 Gardon(1969)对 VE 分析的式(3-114)和实验测试的应力进行了比较,发现它可以预测瞬间应力,但只有在起始温度较高时才能得出好的最后应力的预测结果,在这种情况下大部分应力来自温度均衡。Narayanaswamy(1978)在考虑了结构弛豫对热膨胀系数和应力弛豫时间的影响之后得到了与实验结果完全一致的预测结果。如图 3-35 所示,如果体积弛豫被忽略将低估应力。忽略结构弛豫对黏度的影响显得不那么重要。这与图 3-31 中曲线 2 和 3 的比较类似。在图 3-31 中只有

考虑了结构弛豫后才能得出复合体中准确的应力计算值。

对于比板更为复杂的几何体，式(3-114)的分析解往往难以得到，幸运的是可以应用有限元方法考虑结构弛豫（用 Narayanaswamy 理论）和粘弹性（见 Scherer，1986b 的讨论）。Burke(1981)在分析淬火问题时采用了有限元方法，得出了与分析结果一致的结果，如果在计算中考虑结构弛豫的影响，发现表面压缩要大 89%。

### 3.5.3.3 退火

退火是减少残余热应力的控制冷却过程。例如，把淬火板放在 $T_g$ 温度附近直到整块板 $T_f(x)=T_g$，板的每一处均具有平衡比体积值。如果随后板的冷却足够慢，没有明显的温度梯度形成，那么到达室温时它将是一块无残余应力的本征弹性板。这对光学玻璃特别重要，因为残余应力将导致折射率的不均匀和双折射。对一给定热处理过程的除应力效应可以用 Narayanaswamy(1971)的唯象理论进行计算。Narayanaswamy 在一篇综述文章中(1986)讨论了这方面的应用，对于一块板，分析解的适用性使得可以用变分法计算在一给定时间内达到最小应力的最佳退火冷却工艺(Narayanaswamy，1981)。

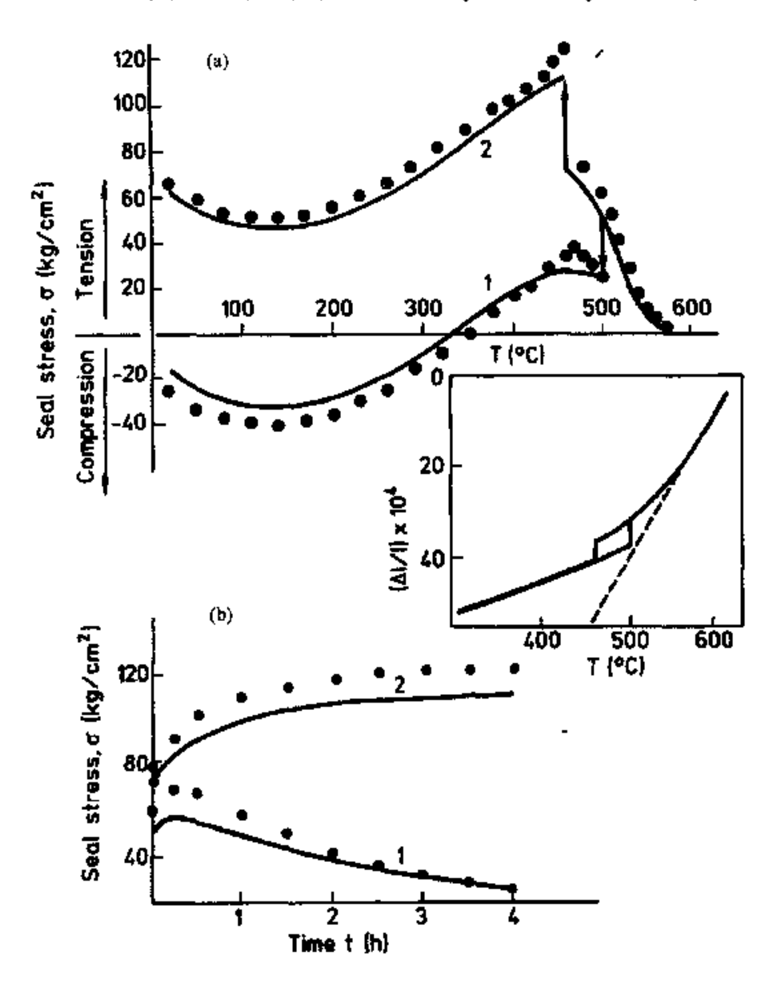



图 3-36 玻璃和氧化铝三明治封接体在(a)3℃/min 冷却和(b)4h 退火保温时的应力变化情况，等温保持的温度分别为(1)500℃，(2)460℃；插图代表应变-温度曲线。图中・代表测量应力；曲线是从 VE 分析计算结果(Rekhson，1979；另见 Scherer 和 Rekhson，1982b)

• p. 170 •

在复合体的退火中会有一特别有趣的效应。因为玻璃在结构弛豫中收缩，但弹性组元不收缩，因此，结构弛豫导致非匹配应力的形成。VE 弛豫同时趋向减少应力。这种竞争的结果用图 3-36 表示。数据是 Rekhson(1979)在玻璃和氧化铝三明治封接复合体中得到的。如果退火保持温度在 $T_g$ 以下不远，结构弛豫的体积变化不大，并且很快就完成了，应力弛豫的速率相对较快，因此应力在退火时明显下降[图 3-36(a)]。在较低的退火温度保持时，玻璃远离平衡态，体积变化积累在整个保持过程中，缓慢的 VE 弛豫不能减少所形成的应力，因此总的效果是张力的增加(图 3-36(b))。如果保持足够长时间，应力将在 460℃达到极限(此时应力弛豫结束)，应力最终弛豫到零。在有些情况下，低温退火形成的应力会导致复合体的断裂。然而适当的退火可以调节复合体的应力(或大或小)。

• p. 171 •

# 3.6 参 考 文 献


Adam, G., Gibbs, J.H. (1965), *J. Chem. Phys. 43*, 139–146.
Angell, C.A. (1988), *J. Chem. Phys. Solids 49*, 863–871.
Angell, C.A., Sichina W. (1976), *Ann. N.Y. Acad. Sci. 279*, 53–67.
Angell, C.A., Cheeseman, P.A., Tamaddon, S. (1982), *Science 218*, 885–887.
Angell, C.A., MacFarlane, D.R., Oguni, M. (1986), *Ann. N.Y. Acad. Sci. 484*, 241–247.
Ashby, M.F. (1974), *Acta Metall. 22*, 275–289.
Berg, J.I., Cooper, A.R., Jr. (1978), *J. Chem. Phys. 68*, 4481–4485.
Blumen, A., Klafter, J., Zumofen, G. (1986), *Optical Spectroscopy of Glasses*. Hingham, MA: Reidel Publ. Co., 199–265.
Brawer, S.A. (1984), *J. Chem. Phys. 81*, 954–975.
Brawer, S.A. (1985), *Relaxation in Viscous Liquids and Glasses*. Columbus, OH: American Ceramics Society.
Brinker, C.J., Scherer, G.W. (1990), *Sol-Gel Science*. New York: Academic Press.
Burke, M.A. (1981), *Report TR8102*, MARC Analysis Research Corp., Palo Alto, CA.
Cahn, J.W. (1956), *Acta Metall. 4*, 572–575.
Chalmers, B. (1964), *Principles of Solidification*. New York: Wiley.
Christensen, R.M. (1982), *Theory of Viscoelasticity*, 2nd. ed. New York: Academic Press.
Christian, J.W. (1975), *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Part I. New York: Pergamon Press.
Coble, R.L. (1961), *J. Appl. Phys. 32*, 787–792.
Cohen, M.H., Grest, G.S. (1979), *Phys. Rev., B20*, 1077–1098.
Cohen, M.H., Grest, G.S. (1984), *J. Non-Cryst. Solids 61/62*, 749–760.
Cohen, M.H., Turnbull, D. (1959), *J. Chem. Phys. 31*, 1164–1169.
Cohen, M.H., Turnbull, D. (1961), *J. Chem. Phys. 34*, 120–125.
Cohen, M.H., Turnbull, D. (1970), *J. Chem. Phys. 52*, 3038–3041.
Cooper, A.R. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 71*, 5–17.
Corsaro, R.D. (1976a), *Phys. Chem. Glasses 17*, 13–22.
Corsaro, R.D. (1976b), *J. Am. Ceram. Soc. 59*, 115–118.
Crichton, S.N., Moynihan, C.T. (1988), *J. Non-Cryst. Solids 102*, 222–227.
Davies, H.A. (1976), *Phys. Chem. Glasses 17*, 159–173.
Davies, R.O., Jones, G.O. (1953), *Adv. Phys. 2*, 370–410.
Dearnley, R. (1983), *Nature 304*, 151–152.
DeBast, J., Gilard, P. (1963), *Phys. Chem. Glasses 4*, 117–128.
DeBast, J., Gilard, P. (1965), *IRSIA Comptes Rendus de Recherches*, No. 32.
Dietzel, A., Wickert, H. (1956), *Glastech. Ber. 29*, 1–4.
Ferry, J.D. (1961), *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York: Wiley.
Fredrickson, G.H. (1986), *Ann. NY Acad. Sci. 484*, 185–205.
Fredrickson, G.H. (1988), *Ann. Rev. Phys. Chem. 39*, 149–180.
Fredrickson, G.H., Brawer, S.A. (1986), *J. Chem. Phys. 84*, 3351–3366.
Frenkel, J. (1945), *J. Phys. (Moscow) 9*, 385–391.
Gardon, R. (1965), *Proc. VIIth. Int. Cong. Glass, Charleroi, Belgium*. Paper 79.
Gardon, R. (1978), *J. Am. Ceram. Soc. 61*, 143–146.
Gardon, R. (1980), *Glass: Science and Technology*, Vol. 5: *Elasticity and Strength in Glasses*. New York: Academic Press, 145–216.
Gibbs, J.H., DiMarzio, E.A. (1958), *J. Chem. Phys. 28*, 373–383; 807–813.
Goldstein, M. (1963), *J. Chem. Phys. 39*, 3369–3374.
Grange, R.A., Kiefer, J.M. (1941), *Trans. ASM 29*, 85–115.
Grest, G.S., Cohen, M.H. (1980), *Phys. Rev. B21*, 4113–4117.
Grest, G.S., Cohen, M.H. (1981), *Advances in Chemical Physics*, Vol. 48, New York: Wiley, 455–525.
Gupta, P.K. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, C152–C153,
Gupta, P.K. (1988a), *J. Non-Cryst. Solids 102*, 231–239.
Gupta, P.K. (1988b), *J. Non-Cryst. Solids 102*, 250–254.
Gutzow, I., Kashchiev, D., Avramov, I. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 73*, 477–499.
Hara, M., Suetoshi, S. (1955), *Rep. Res. Lab. Asahi Glass Co. 5*, 126–135.
Heyes, D.M., Kim, J.J., Montrose, C.J., and Litovitz, T.A. (1980), *J. Chem. Phys. 73*, 3987–3996.
Hillig, W.B. (1966), *Acta Metall. 14*, 1868–1869.
Hodge, I.M. (1987), *Macromolecules 20*, 2897–2908.
Hoffman, J.D. (1958), *J. Chem. Phys. 29*, 1192–1193.
Hopkins, I.L. (1958), *J. Polym. Sci. 28*, 631–633.
Hopper, R.W., Scherer, G., Uhlmann, D.R. (1974), *J. Non-Cryst. Solids 15*, 45–62.
Howell, F.S., Bose, R.A., Macedo, P.B., Moynihan, C.T (1974), *J. Phys. Chem. 78*, 639–648.
Huling, J.C., Messing, G.L. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 1725–1729.
Jackson, K.A., Uhlmann, D.R., Hunt, J.D. (1967), *J. Cryst. Growth 1*, 1–36.
James, P.F. (1974), *Phys. Chem. Glasses 15*, 95–105.
James, P.F. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 73*, 517–540.
Kashchiev, E. (1969), *Surf. Sci. 14*, 209–220.
Kauzmann, W. (1948), *Chem. Rev. 43*, 219–256.
Kelton, K.F., Greer, A.L. (1986), *J. Non-Cryst. Solids 79*, 295–309.
Kelton, K.F., Greer, A.L., Thompson, C.V. (1983),

*J. Chem. Phys. 79*, 6261–6276.
Kohlrausch, R. (1847), *Pogg. Ann. 12*, 393.
Kovacs, A. J., Aklonis, J. J., Hutchinson, J. M., Ramos, A. R. (1979), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 17*, 1097–1162.
Kurkjian, C. R. (1963), *Phys. Chem. Glasses 4*, 128–136.
Leaderman, H. (1943), *Elastic and Creep Properties of Filamentous Materials*. Washington, D.C.: Textile Foundation.
Lee, E. H., Rogers, T. G., Woo, T. C. (1965), *J. Am. Ceram. Soc. 48*, 480–487.
Li, J. H., Uhlmann, D. R. (1970), *J. Non-Cryst. Solids 3*, 127–147.
Macedo, P. B., Napolitano, A. (1967), *J. Res. 71A*, 231–238.
MacFarlane, D. R. (1982), *J. Non-Cryst. Solids 53*, 61–72.
Mackenzie, J. K., Shuttleworth, R. (1949), *Proc. Phys. Soc. 62*, 838–852.
Magill, J. H., Li, H. M., Gandica, A. (1973), *J. Cryst. Growth 19*, 361–364.
Mazurin, O. V. (1977), *J. Non-Cryst. Solids 25*, 130–169.
Mazurin, O. V., Startsev, Yu. K. (1981), *Sov. J. Glass Phys. Chem. 7*, 274–279 (Engl. transl.).
Mazurin, O. V., Rekhson, S. M., Startsev, Yu. K. (1975), *Sov. J. Glass. Phys. Chem. 1*, 412–416 (Engl. transl.).
Mazurin, O. V., Startsev, Yu. K., Potselueva, L. N. (1979), *Sov. J. Glass. Phys. Chem. 5*, 68–79 (Engl. transl.).
Mazurin, O. V., Stolyar, S. V., Potselueva, L. N. (1981), *Sov. J. Glass. Phys. Chem. 7*, 222–227 (Engl. transl.).
Moynihan, C. T., Gupta, P. K. (1978), *J. Non-Cryst. Solids 29*, 143–158.
Moynihan, C. T., Lesikar, A. V. (1981), *Ann. N.Y. Acad. Sci. 371*, 151–164.
Moynihan, C. T., Easteal, A. J., Wilder, J., Tucker, J. (1974), *J. Phys. Chem. 78*, 2673–2677.
Moynihan, C. T., Easteal, A. J., DeBolt, M. A., Tucker, J. (1976a), *J. Am. Ceram. Soc. 59*, 12–16; 16–21.
Moynihan, C. T., Macedo, P. B., Montrose, C. J., Gupta, P. K., DeBolt, M. A., Dill, J. F., Dom, B. E., Drake, P. W., Easteal, A. J., Elterman, P. B., Moeller, R. P., Sasabe, H., Wilder, J. A. (1976b), *Ann. N.Y. Acad. Sci. 279*, 15–35.
Mysen, B. O., Virgo, D., Scarfe, C. M. (1980), *Am. Miner. 65*, 690–710.
Narayanaswamy, O. S. (1971), *J. Am. Ceram. Soc. 54*, 491–498.
Narayanaswamy, O. S. (1978), *J. Am. Ceram. Soc. 61*, 146–152.
Narayanaswamy, O. S. (1981), *J. Am. Ceram. Soc. 64*, 109–114.
Narayanaswamy, O. S. (1986), *Glass: Science and Technology*, Vol. 3: *Viscosity and Relaxation*. New York: Academic Press, pp. 275–318.
Narayanaswamy, O. S. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, 900–904.
Narayanaswamy, O. S., Gardon, R. (1969), *J. Am. Ceram. Soc. 52*, 554–558.
Ngai, K. L., Rendell, R. W., Rajagopal, A. K., Teitler, S. (1986), *Ann. N.Y. Acad. Sci. 484*, 150–184.
Ngai, K. L., Rajagopal, A. K., Teitler, S. (1988), *J. Chem. Phys. 88*, 5086–5094.
Onorato, P. I. K., Uhlmann, D. R. (1976), *J. Non-Cryst. Solids 22*, 367–378.
Opalka, S. M. (1987), Ph.D. thesis, Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, N.Y., USA.
Prassas, M., Hench, L. L. (1984), *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*. New York: Wiley, pp. 100–125.
Rabinovich, E. M. (1985), *J. Mater. Sci. 20*, 4259–4297.
Ramachandrarao, P., Cantor, B., Cahn, R. W. (1977), *J. Non-Cryst. Solids 24*, 109–120.
Rekhson, S. M. (1975), *Sov. J. Glass Phys. Chem. 1*, 417–421 (Engl. transl.).
Rekhson, S. M. (1979), *Glass Technol. 20*, 27–35; 132–143.
Rekhson, S. M. (1986), *J. Non-Cryst. Solids 84*, 68–85.
Rekhson, S. M. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 95/96*, 131–148.
Rekhson, S. M., Ginzburg, V. A. (1976), *Sov. J. Glass Phys. Chem. 2*, 422–428 (Engl. transl.).
Rekhson, S. M., Mazurin, O. V. (1974), *J. Am. Ceram. Soc. 57*, 327–328.
Rekhson, S. M., Mazurin, O. V. (1977), *Glass Technol. 18*, 7–14.
Rekhson, S. M., Bulaeva, A. V., Mazurin, O. V. (1971), *Sov. J. Inorg. Mater 7*, 622–623 (Engl. transl.).
Rekhson, S. M., Gonchukova, N. O., Chernousov, M. A. (1977), *Proc. XIth Int. Cong. Glass, Prague*, Vol. 1, 329–338.
Rendell, R. W., Ngai, K. L., Fong, G. R., Aklonis, J. J. (1987), *Macromolecules 20*, 1070–1083.
Ritland, H. N. (1954), *J. Am. Ceram. Soc. 37*, 370–378.
Ritland, H. N. (1956), *J. Am. Ceram. Soc. 39*, 403–406.
Rowlands, E. G., James, P. F. (1979), *Phys. Chem. Glasses 20*, 1–8.
Scherer, G. W. (1977), *J. Am. Ceram. Soc. 60*, 236–239.
Scherer, G. W. (1984a), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, 504–511.
Scherer, G. W. (1984b), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, 709–715.
Scherer, G. W. (1986a), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 374–381.
Scherer, G. W. (1986b). *Relaxation in Glass and Composites*. New York: Wiley.
Scherer, G. W. (1987), *Surface and Colloid Science*, Vol. 14. New York: Plenum Press, pp. 265–300.
Scherer, G. W. (1990), *J. Non-Cryst. Solids 123*, 75–89.
Scherer, G. W., Rekhson, S. M. (1982a), *J. Am. Ceram. Soc. 65*, 352–360.
Scherer, G. W., Rekhson, S. M. (1982b), *J. Am. Ce-*

ram. Soc. 65, 399–406.
Sharma, S. K., Virgo, D., Kushiro, I. (1979), *J. Non-Cryst. Solids 33*, 235–248.
Simmons, J. H., Mohr, R. K., Montrose, C. J. (1982), *J. Appl Phys. 53*, 4075–4080.
Stillinger, F. H. (1988), *J. Chem. Phys. 88*, 7818–7825.
Takahashi, K., Yoshio, T. (1973), *Yogyo Kyokai-Shi 81*, 524–533.
Tanner, L. E., Ray, R. (1979), *Acta Metall. 27*, 1727–1747.
Thomas, I. M. (1974), *U.S. Patent 3791808* (Feb. 12, 1974).
Thompson, C. V., Spaepen, F. (1979), *Acta Metall. 27*, 1855–1859.
Timoshenko, S. P., Goodier, J. N. (1970), *Theory of Elasticity*, 3rd. ed. New York: McGraw-Hill.
Tool, A. Q. (1945), *J. Res. 34*, 199–211.
Tool, A. Q. (1946), *J. Am. Ceram. Soc. 29*, 240–263.
Turnbull, D. (1964), *Proc. Int. Conf. on Physics of Non-Crystalline Solids, Delft*. Amsterdam: North-Holland, pp. 41–56.
Turnbull, D. (1969), *Contemp. Phys. 10*, 473–488.
Uhlmann, D. R. (1969), *Materials Science Research*, Vol. 4. New York: Plenum Press, pp. 172–197.
Uhlmann, D. R. (1972 a), *Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses*. Columbus, OH: American Ceramics Society, pp. 91–115.
Uhlmann, D. R. (1972 b), *J. Non-Cryst. Solids 7*, 337–348.
Uhlmann, D. R., Chalmers, B. (1965), *Ind. & Eng. Chem. 9*, 19–31.
Uhlmann, D. R., Yinnon, H. (1983), *Glass: Science and Technology*, Vol. I: *Glass-Forming Systems*. New York: Academic Press, pp. 1–47.
Uhlmann, D. R., Klein, L., Onorato, P. I. K., Hopper, R. W. (1975), *Proc. Lunar Sci. Conf. 6th.*, pp. 693–705.
Uhlmann, D. R., Onorato, P. I. K., Scherer, G. W. (1979), *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 10th.*, pp. 375–381.
Vil'kovskii, S. S. (1988), *Sov. J. Glass Phys. Chem. 14*, 463–470 (Engl. transl.).
Vreeswijk, J. C. A., Gossink, R. G., Stevels, J. M. (1974), *J. Non-Cryst. Solids 16*, 15–26.
Weinberg, M. C., Zanotto, E. D. (1989 a), *J. Non-Cryst. Solids 108*, 99–108.
Weinberg, M. C., Zanotto, E. D. (1989 b), *Phys. Chem. Glasses 30*, 110–115.
Williams, G., Watts, D. C. (1970), *Trans. Faraday Soc. 66*, 80–85.
Yamane, M., Kojima, T. (1981), *J. Non-Cryst. Solids 44*, 181–190.
Yinnon, H., Uhlmann, D. R. (1981), *J. Non-Cryst. Solids 44*, 37–55.
Zallen, R. (1983), *The Physics of Amorphous Solids*. New York: Wiley.
Zanotto, E. D., James, P. F. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 74*, 373–394.
Zarzycki, J. (1982), *Advances in Ceramics*, Vol. 4. Columbus, OH: American Ceramics Society, pp. 204–216.

## 一般阅读资料

**Glass transition:** Brawer, S. A. (1985), *Relaxation in Viscous Liquids and Glasses*. Columbus, OH: American Ceramics Society.
**Sintering and crystallization of gels:** Brinker, C. J., Scherer, G. W. (1990), *Sol-Gel Science*. New York: Academic Press; Chap. 11.
**Theory of nucleation and growth:** Christian, J. W. (1975), *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Part I. New York: Pergamon Press.
**Tempering:** Gardon, R. (1980), *Glass: Science and Technology*, Vol. 5: *Elasticity and Strength in Glasses*. New York: Academic Press; pp. 145–216.
**Annealing:** Narayanaswamy, O. S. (1986), *Glass: Science and Technology*, Vol. 3: *Viscosity and Relaxation*. New York: Academic Press: pp. 275–318.
**Viscoelasticity, glass-to-metal seals:** Scherer, G. W. (1986 b), Relaxation in Glass and Composites. New York: Wiley.
**Kinetics of glass formation:** Uhlmann, D. R., Yinnon, H. (1983), Glass: Science and Technology, Vol. I: Glass-Forming Systems. New York: Academic Press; pp. 1–47.

# 4 非晶态固体结构模型

**Philip H. Gaskell**

Cavendish Laboratory, University of Cambridge, Cambridge, U. K.

(陈树彬 周蓓明译 蒋亚丝校)

## 目 录

## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $b$ | 中子散射长度 |
| $c_\alpha$ | 元素 $\alpha$ 的浓度 |
| $d_{hkl}$ | 用 Miller 指数 $hkl$ 表示的晶面间距 |
| $n$-D | $n$ 维 |
| $E$ | 能量 |
| $f(Q)$ | 原子的散射因子 |
| $F(Q)$ | 简化干涉函数 |
| $g(r)$ | 双体分布函数或双体相关函数 |
| $g(\omega)$ | 状态函数的振动密度 |
| $G(r)$ | 简化的径向分布函数 |
| $i(Q)$ | 干涉函数 |
| $I$ | 强度,原子核的自旋 |
| $J(r)$ | 径向分布函数 |
| $\boldsymbol{k}$ | 光电子或光量子波矢量 |

| | |
|---|---|
| $k_B$ | 玻尔兹曼常量 |
| $M(Q)$ | 修正函数 |
| $n_\alpha$ | 元素 $\alpha$ 的原子分数 |
| $N$ | 配位数,原子的数目 |
| $N_C$ | 受约束的数目 |
| $N_F$ | 自由度数目 |
| $N(r)$ | 平均配位数 |
| $N_j$ | 第 $j$ 个原子壳层的配位数 |
| $P_{\alpha\beta}(r)$ | 元素 $\alpha$ 和 $\beta$ 间的双体相关函数 |
| $P^*(r), P^*_{\alpha\beta}(x)$ | 峰形函数 |
| $\boldsymbol{q}$ | 声子散射矢量 |
| $\boldsymbol{Q}$ | 散射矢量,模 $Q$ |
| $Q^n$ | (本文中 Si 周围的)桥氧的数目($n$) |
| $r_{\alpha\beta}$ | 两个元素的原子 $\alpha$ 和 $\beta$ 之间的原子间距 |
| $\langle r_i \rangle$ | 第 $i$ 壳层的平均键长 |
| $R_j$ | 原子的第 $j$ 壳层的半径 |
| $S(Q)$ | 结构因子 |
| $T_g$ | 玻璃转变温度 |
| $T_M$ | 熔化温度 |
| $\langle u_i \rangle$ | 原子 $i$ 的平均平方位移 |
| $W_i(Q)$ | 原子的 Debye-Waller 因子 |
| $W_{\alpha\beta}$ | 元素 $\alpha$ 和 $\beta$ 的原子的加权因子 |
| $z_\alpha$ | 原子 $\alpha$ 的电价 |
| $Z$ | 原子序数 |
| $\delta$ | 相移 |
| $\varepsilon$ | 介电函数;$\varepsilon_1, \varepsilon_2$ 是它的实部和虚部 |
| $\chi(k)$ | $k$ 相关的归一化的 EXAFS 信号 |
| $\Phi$ | 势能 |
| $\lambda$ | 波长 |
| $\Lambda$ | 光量子平均自由程 |
| $\rho(r)$ | 原子(数)密度 |
| $\rho_0$ | 平均原子(数)密度 |
| $\sigma(\alpha)$ | $\alpha$ 的标准误差 |
| $\theta$ | 散射角(通常为 $2\theta$) |
| $\omega$ | 频率 |
| | |
| CRN | 连续的无规则网络 |
| CTF | 对比转换函数 |

| | |
|---|---|
| DRP | 无序密堆(模型) |
| EELS | 电子能量损耗精细结构 |
| ESR | 电子自旋共振 |
| EXAFS | 扩展 X 射线吸收限精细结构 |
| fcc | 面心立方 |
| hcp | 密排六方 |
| HRTEM | 高分辨率透射电子显微镜 |
| IR | 红外 |
| MASNMR | 幻角自旋核磁共振 |
| MC | Monte Carlo |
| MD | 分子动力学 |
| NMR | 核磁共振 |
| PE | 势能 |
| ppm | 百万分之一 |
| PT | 复合四面体 |
| RDF | 径向分布函数 |
| SCD | 立体化学法定义的 |
| TEM | 透射电子显微镜 |
| TM-m | 过渡金属-准金属 |
| TMS | 四甲基硅烷 |
| XAFS | X 射线吸收限精细结构 |
| XANES | 接近界限的 X 射线吸收限分光学 |
| XAS | X 射线吸收限分光学 |

· p. 180 ·

# 4.1 导　论

### 4.1.1 理论基础

有关材料结构的知识对于充分理解材料的各种性能是很重要的。对许多固体、气体、众多的聚合物(包括各种生物大分子),这类知识已经存在,并且,这些物质的原子水平的显微结构和宏观性能之间有着非常确定的线性关系。液体和玻璃不包括在这些物质状态范围之内。许多玻璃的结构甚至不能用简单定性的理论上的观点来理解。在各种错综复杂的热运动状态下,液体甚至显示出了更多的难以处理的难题。

造成这种状况的原因并不难被发现。直线周期性意味着使实验上、理论上及概念上的许多问题大大简化。例如,从实验上来讲,被电磁辐射激发的相同的单元晶胞中原子的相关相位关系形成了在能量方面或倒易空间方面具有高信息含量的强信号;优化建立在由单元晶胞组成的原子群基础上的理论模型,使之与实验结果相一致。概念上的问题几乎不存在;并且实验结果提供了大量所必需的信息。另一方面,玻璃具有非周期性结构,某种程度上讲是各向同性的,因而其实验结果数据是相当平均的——实际上是混杂的——以致于所得到的信号在携带结构信息含量方面是少而且相当弱的,许多对称性信息失去了。从理论上讲,模型失去了它的精确性:近似是不可避免的,测试结果由于模型的大尺寸(严格地讲应是无穷大的)而显得不实用;它不仅受有限的实验信息所制约,也受实验测试的不可靠所制约。

概念上的问题也许是最不确定的。定性地来讲,认识到物质的本质微观特性后,物质的许多宏观性能就显得易于理解。晶体的振动光谱中尖锐的峰线被认为是所有单元晶胞中等效原子的相关状态的响应。但是,既然认为玻璃的全部就是一个"大缺陷",那么,对某些人或学生如何来解释非晶态固体中与结晶动力相关的残余效应呢?对非晶态固体而言,结晶动力这个概念严格来讲是不适用的,因为非晶态固体中不存在单元晶胞。或者又如何来解释非晶态固体中的离子迁移呢?晶体中的离子迁移可以被认为是缺陷调整过程的方式。

于是,相对而言就容易证明模拟非晶态固体结构的方法对于理解它们的宏观性能是重要的。当然,这一大类有重要社会意义的材料的研究发展也与这些方法有关。一个典型的具有精确的原子间相互作用力的原子模型使我们能够模拟材料的性质。那么这就有可能从直观的明确的性质如密度等以及一些电子的、光学的和磁性的性能来估算材料的物理的化学的性质范围。动态作用过程,包括那些在一定时标中发生且在实验中不可能实现的过程,都可以在计算机上模拟。理论上讲,新材料可以通过按特定比例建立结构模型的方式来研究,实际上却不是轻易地就能够实行的。

建立并开拓原子模型的技术已经发展为代表计算科学的一个主要的领域。上述章节中提到的原因不是主要的——那些令人感兴趣的问题今后将是主要的——而是在实验上转换不完善不充分的结构数据为有意义的模型方面的问题。由于上面讨论的一些原因,来自于关于非晶态固体的一个实验可利用的结构信息,同晶体粉末实验中获得的常规的结构信息相比较起来是微小的。在 1983 年,看起来似乎是"相当有把握地认为非单个实验结

构技术，也许是一些实验手段的组合，在不久的将来能提供充足地大量的能解决（玻璃的）结构问题的信息组合，止如在某种意义上晶体的结构问题已经被解决一样”（Gaskell，1983年）。现在这种论点可以进一步来讨论，也许是需要许多方法的组合，或者来自于大量相关方法和若干材料自身的结构数据的组合。通过那些试图体现那些结构信息数据的模型的相互参照和修正的方式，组合那些结构信息的工作将显得轻而易举。只有当所有的结构信息数据都在某个令人满意的模型中被应用并体现，这个工作才算完成。在过去，已经在这个领域建立了模型，并且已经证实了它的价值。对普通实验工作者来讲，以某一速度进行的计算上的工作量是能够承受的，对理论工作者也是如此，也意味着将来这种运转状态将加速。事实上，用户便利的原子模型系统在将来几年必然成为从事材料研究工作的实验科学家或技术人员必需的工作手段。

· p. 181 ·

比起那些主要优点在于简单的理想化的模型而言，现有的计算工作能力的增加施加了新的压力——发展那些满足要求的与实验结果相符合的模型。

这一章的任务在于陈述那些已经被确认的和需要得到的知识中的基本规则。解决方法将建立在严格的实验基础上。又如，尽管模型的计算机模拟形成原理必须成为这一章的一部分，但主要还是倾向于叙述实验（包括计算机模拟实验）能告诉我们什么，哪些地方它们是不完善的，以及我们需要如何使它们更完善。其次，逐渐减少这些基本规则，并且要重建也要改建新方法的主要部分，这将是很重要的。

**4.1.2 基础知识**

我们从陈述玻璃态的或非晶态的物质的那些与结构问题直接相关的特性开始，也可以从知道的那些问题开始，或许因为这些特性本身需要结构上的解释。

从定义上来讲，玻璃是非晶性固体。按照惯例，我们认为玻璃化状态作为那种在特有的玻璃化温度 $T_g$ 以下能继续存在的状态，在 $T_g$ 温度以下，材料相对于对应于晶体的总的热力学基态和过冷液体中所体现的局部平衡状态二者而言是介稳的。玻璃与过冷液体的区别在于一种所谓的“玻璃化转变”，这种转变有与热力学的二级转变相似之处，但实际处理过程中被认为是对受熔体黏度增长影响的平衡状态的偏离。例如，这种转变就具有与结构松弛的时间依赖关系相关联的一些特点，包括众所周知的示差扫描量热法信号的滞后效应。除了所涉及到的决定玻璃化转变的动态相互作用方面的一些未解决的问题外，转变的连续性对结构也有影响。从液体到晶体的状态转变过程可表达为晶核的出现和晶体-液体界面的扩展，具有热力学的一级转变特性，在能量、体积等方面的不连续变化。本质上的不连续性是这个转变过程的核心所在。与这种液体-晶体转变过程的不连续性比较起来，玻璃化转变过程中没有任何状态转变的证据。玻璃的结构和液体的结构，无论怎么说，都具有本质上的相似之处。

· p. 182 ·

玻璃的形成过程可以被看作一个避免了结晶的过程，Tumbull 在 1969 年就强调了这一特点。当液体所具有的无序结构特征在温度从 $T_M$ 以上下降到 $T_g$ 以下后被保持了下来就形成了玻璃。在 $T_M$ 温度以上，无序状态在热力学上是稳定的；在 $T_g$ 温度以下，无序的玻璃状态在动力学上是稳定的。涉及到原子的扩散过程（像所有的传输过程一样）的结晶

过程在 $T_g$ 温度以下被冻结起来。当然，材料的结晶或析晶趋势具有重要的结构上的意义。在某种真实的情况下，这是玻璃的微晶模型的基准点，当然，仍然有必要使这种研究与晶体成核过程中隐含的结构转变相一致。

更多的不稳定性与许多多元玻璃的分相倾向有关。微观相的不混溶性是许多结构简单的液体的特征，在那种情况下可用热力学的观点来理解。再比如，当温度下降时，从高温时的单一相液体转变为低温时的多元不相混溶液体，这一转变过程可以被更多地认为是相关的能量（有序化）而不是相关的熵的逐步增加过程。在实际处理过程中，不相混溶性的边界条件已经在组成-温度-时间的空间图中被限定了，尽管人们都希望得到一个令人满意的原子水平的解释。结构研究上的不相混溶性的含义是双重的。首先，有实验上的问题——单一相组分玻璃仅仅在有限的组成范围内存在，以致于实验者发现探索许多其它令人感兴趣的组成是困难的。其次，一些玻璃在微米水平是纯粹的，这种显著的倾向性（比如结晶化转变过程）意味着在原子水平才具有分离成两个或更多个相的可能性。从玻璃宏观方面的性质来看，于是这种限度的“成颗粒性”就决不是无关紧要的了。

### 4.1.3 液体、晶体、玻璃、准晶体和“非晶态”固体

玻璃特殊性能的简单测定就显示出玻璃介于有序的晶体状态和液体所具有的本质上无序的随时间变化的结构状态之间。玻璃可以被当作去掉了原子扩散运动的液体。尽管玻璃结构的研究有其固有的价值，但是把它当作比较困难的液体结构研究的参与手段时，它就具有另外的重要意义。不仅由于扩散运动的减少，玻璃必然地比相应的熔体更有序些，而且因为较低的测试温度，振动也受到了抑制。因而结构数据具有较小的热展宽。

准晶体可以保持另一种键合方式。一些金属合金能形成准晶态的和玻璃态的相，它们之间的相互关系具有值得注意的重要性。两种相都需要特殊的处理条件，例如快速淬冷，避免形成稳定的或亚稳的晶相。两相显然都是有缺陷的，两种相都与一个潜在的结构形成原则有关，也可能就是同一个结构形成原则。

• p. 183 •

所有的非晶态固体族群，典型的如 Si，Se，$H_2O$ 的蒸发膜以及非晶态金属，都共同遵守相同的结构特征——有序的缺乏和亚稳定性。谨慎地讲，这些也许是也许不是上述定义下的玻璃。除了晶体状态外，气相沉积膜或原子蒸镀膜当然与物质的其它凝结状态毫无关系。在结构上，沉积膜的结构也许类似于分子的散聚集体，例如 As 或 P 的氧化物分子或硫化物分子的松散聚集体，或者它们可以形成完整的巨大骨架，类似于网络结构玻璃。

通常通过玻璃化转变过程出现与否来区别非晶态固体与“真的”玻璃，比起用其它的一些独特的结构特性来区别要好。于是非晶态可以被定义为在 $T_g$ 温度附近焓变消失的固体物质，尽管实际上这些转变被结晶化过程所掩盖了。

### 4.1.4 有序的类型

根据定义和经验，玻璃在某种程度上来讲是无序的。然而，实验结果显示大多数的玻璃在对应于原子的第一相邻距离范围内具有公认的可分辨的有序性。如何来详细说明结构中的这种有序性呢？首先，如果我们认为原子的配位体能被充分地利用，我们将发现这是无用的，正如模拟了超过 1000 个原子的聚集体后所了解的那样。结构信息被要求以分

布函数、局部对称性、几何图形、取向的相互关系、化学参数的分布等特征的形式来表示，实际上，那些信息在讨论一个具有较大单元晶胞的晶体的结构时是非常重要的。

我们认识到结构描述的下列方面。

位置或几何空间的有序。假定原子的局部排列能被标定为配位多面体和一个中心原子，我们能用通过键长的平均值 $\langle r_i \rangle$ 和标准误差 $\sigma(r_i)$（以及必要时键长的其它高级参数）、键角分布和相邻的原子数目—— 配位数来确定有序的范围。一个有序的排列意味着第一相邻长度距离的窄分布和理论上一个确定的配位数 $N_c$，而不是 $N(r)$ 随 $r$ 的增大而连续增大。

与组成相同的晶相相比，显示了晶体和玻璃的某些值之间的某种程度的一致之处，这可以被用来作为进一步调整的证据，尽管这对结晶模型的调整是不必要的。

如果高次有序相邻壳层的参数能够被得到（通常它们能够被得到，就是对第二相邻的原子 来讲更困难一些），那么 $\langle r_2 \rangle$ 和 $\sigma(r_2)$ 就再次给出了一个有序的度量。另外，如果从几何学上来讲 $\langle r_2 \rangle$ 与 $\langle r_1 \rangle$ 的比对应于一个四面体单元，那么结构的局部单元的对称性就能直接地被确定。

对称性的信息可以通过下列测量方法更直接地得到：红外或拉曼光谱、X 射线吸收限结构、核磁共振等，这些对称性信息清楚地显示出了重要的结构参数。在许多情况下，只有对称信息能被用来判别有不同局部对称性的两个模型的是非。

• p. 184 •

在上述文章段落中已经简单地讨论了在隐含于“局部结构”这个词语含义中的长度尺寸意义上的结构参数。这被认为对于一个给定原子的超出第二相邻原子以外的中程环境的结构参数是重要的。上限是任意的，但是由于通常不依赖于模型的情况下分析实验结果的相关函数关系是可能的，超出了第二相邻原子间距离范围以外，因而它就只具有某种确定的适应性。在这个长度尺寸的另一个极限状态，玻璃从几何结构上来看显然是无序的；因为实验结果提供了一个最短距离的限度为 1.5—2nm，在这个限度上能发现对无序性的偏离，那么这就标明了那种通常称为“长程结构”的下限。与无定形固体的不一致仍然存在，而这种偏离局限于 2—200nm 范围存在的成分的不均匀性。中程结构存在于从第二相邻原子距离 0.4—0.5nm 至 1.5nm 的范围内——在局部结构和长程结构的限度之间（通常中程结构和中程有序这两个术语可互换地使用，但是由于后者明显地含有有序的含义，因而用结构这个更中性的术语似乎更好些）。中程结构不宜于用几何学或对称性来定义，所以拓扑结构学概括地提供了一个分类。例如，在非晶态四面体结构的半导体中，用相关联的 n 节环的大小来表示的网络拓扑结构提供了一个能清楚地区分相互竞争的模型的方法。

组分的有序化体现了另一方面的结构特性。对多原子固体来讲，这一点在所有尺寸范围内都是相应的：非晶态 Co-P 合金中局部（组分的）有序化意味着模型之间的差异，在一个模型中 Co 原子优先地聚集在 P 原子周围，而在另一个模型中 Co-Co 和 P-P 原子对是优先选用的，再或者模型中的分布是无序的——只由相应的每一种类型原子的数目和它们相应的原子半径来决定。在某些多原子氧化物玻璃中，以及在 Si：H“合金”中，局部结构和中程结构程度的组成调整也是重要的。例如在锂硅酸盐晶体中，Si-O 负离子团所具有的有效电荷随 Li 浓度的变化而变化。就 $(Li_2O)_x(SiO_2)_{1-x}$ 氧化物组成来讲，$x=0$ 的组

成对应的结构中所有四个氧原子都是“桥氧”，它们都连接着两个硅原子。在核磁共振(NMR)的术语中通常用符号 $Q^4$ 来表示四面体的(四个一组的)原子的周围有四个桥原子。当 $x$ 值增大时，非桥氧数目也增加，所以对应于 $Q^n(n<4)$ 原子数目的增加，$Q^4$ 原子的百分率减小。对应于无序的和组分有序化的硅酸盐玻璃中的不同“类型”如图 4-1 所示。在无序的模型中，所有各种类型被认为是按由平均组成、能量和温度等因素所决定的比例出现的。实验结果，特别是核磁共振(NMR)测量结果承认，每一种类型有一定的相互比例，所以负离子的种类成为一个重要的结构特征。于是我们能够规定某个范围，在这个范围内某一个给定的组分对应于那些有竞争性的模型，在这些模型中出现的大多数硅酸盐类型对应于那些组分相同的晶体的类型。

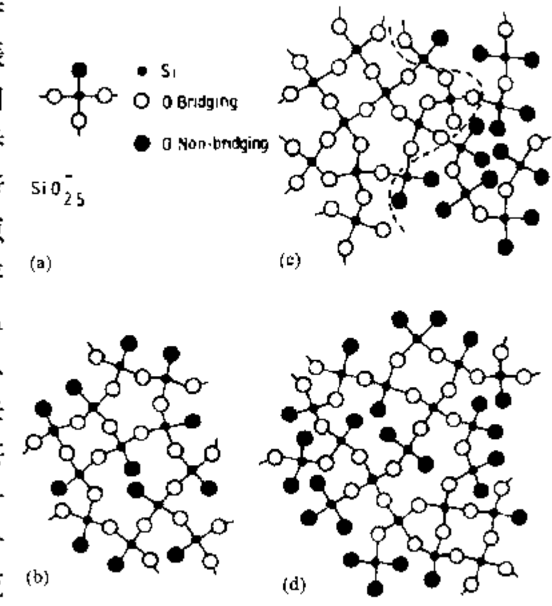



图 4-1 硅酸盐玻璃中不同的硅酸盐结构类型(示意图)。(a)带有 3 个桥氧和 1 个非桥氧的单元四面体；(b)隔开的成对的非桥氧的例子；(c)结构上有序化的玻璃；(d)无规则网络结构

• p. 185 •

组成有序化也明显地存在于多原子玻璃的长程结构中。正如其它液体的情况一样，几个组分完全混溶仅在某种条件下是可能的。由于那种不相溶从结构上来看并不总是很明显的缘故，处于液态或过冷液态的玻璃的热力学稳定状态可能是多相的而不是单相的。组成-温度-时间三维空间的边界可由非常确定的(热力学的)参数来确定。从实验上来看，当某一特殊的玻璃在几十纳米以上程度分离成两个或更多个类似液体的有差异的相时，多相特征就变得明显了。完全分离成为不相混溶的液相也可能发生——稳定的不相混溶性，当在 $T_M$ 温度以上时二液混溶状态是优先的，但是，对应于 $T_M<T<T_g$ 情况下的亚稳的不相混溶性，通常就更复杂了，这是因为相分离只有从微观尺度来看才是明显的。

### 4.1.5 概要

由于从大量的非晶态固体和晶体得到的实验数据是有限的，因此，综合提取所有从某一给定的技术或者更可能是从互补的几个技术的组合得到的信息显得很有必要。为了解释这些实验数据，表达这些数据于一个选择的模型中是很关键的，然后比较模型和实验数据，并试图获得在一定准确度内实验结果和模拟技术两方面相一致的结果。如果不在这种程度上对细节进行比较，那么结果就可能是令人失望的，甚至是使人误入歧途的。如果所采用的数据是低信息含量的总的相关函数，那么可以制作出与一般结构特点数据相一致的许多不同类型的模型。另一方面，广泛地采用的高信息含量的实验数据，如部分双体分布函数，仍然没有模拟到与实验和计算相一致的精确度。

所以关于玻璃结构模型的叙述必须包括特殊技术的临界分析和来自于其它技术或来自于其它与材料有关的结果的综合。

这一章首先从一方面建立在无序基础上，另一方面建立在类晶体有序基础上的极限模型着手，开始讨论非晶态固体的各种理论模型（§4.2），然后我们从理论上转向讨论那些有序的但又不具有潜在的结晶有序的模型。它们就是所谓二十面体，或者扭曲空间模型或者准晶模型。我们也试图用语言来表达其它那些不易于描述的模型的内涵：那些建立在双晶基础上的模型，或者建立在受抑制的无序基础上的模型，或者受约束的立体化学法定义上的模型。

· p. 186 ·

§4.3 节概略地讨论了一些实验结构技术，并叙述了结构参数正规概念的概要，重点不在于实验技术的大量细节方面，而在于所得到的结果和提供有用实验数据方面的价值。这本书的其它章节提供了重要的基础知识。

§4.4 节研究模型如何被制作并检验，可以是计算机模拟技术，如 Monte Carlo 方法，或是分子动力学方法，后者对特殊模型显示了非常小甚至几乎没有偏差。我们也研究了建立在晶体基础上的模型，作为一个简便的出发点或者作为直观的结果；也研究了那些隐含有特殊结构形成规则的模型，这些规则限定了可能的范围。然后我们通过与实验结果数据相比较和可进行精确比较的相关关系来验证这些模型的有效性。

上面所述的本质上都是预言，§4.5 节到 §4.7 节是检验以上所述的违背事实的地方，给出了结构研究发展过程中的三个真实的历史实情。所举例子是在各类材料中精选的，能够符合得到的关于非晶态物质特征的结论，如非晶态硅(a-Si)，通过 $SiO_2$ 可以推广到相关的复合多原子硅酸盐和类似的氧化物玻璃。

最后一部分尝试把现已弄清楚的东西联系在一起，并与那些能够了解且应该了解的知识相比较，同时对新的研究提出了一些看法。

金属玻璃的结构在第 1 卷第 4 章中论述，硫族化物玻璃也在这一卷第 7 章中论述。结构松弛全部在这一卷第 3 章中论述；金属玻璃方面的结构松弛的特殊事实在这一卷第 9 章论述。这里所应用的衍射基本概念在第 2 卷第 8 章中进行深刻的论述。

## 4.2 理论模型

相对于晶体而言，玻璃和非晶态固体是亚稳态的；从熔体或者蒸气通过快速淬冷的方法能够得到玻璃和非晶态固体。上述的这些简单的实验事实当然有助于改善我们的一些关于结构的观点。玻璃态也许可以被认为是一种近似于晶体的状态，或者作为一种对液体状态的偏离。玻璃结构的极限模型——微晶模型或者无序堆积模型——就分别对应于这两种看法。即使仅仅作为一个讨论的框架，根据模型被描述的型式，试图对模型进行分类，这也是有意义的。

### 4.2.1 无序堆积模型示例

实验结果立即否认了那种认为玻璃或非晶态固体能够描述为某种完全无序的“过冷的原子气”的观点。相邻原子间距离极少表现出对从晶体中得到的值或者从合适的原子半径表中得到的值的重大的偏离。这一点根据物质的宏观性能就将预料到；例如，密度和热焓与对应于晶体的值相差只有百分之几，所以大量的主要键的断裂或大范围内键的重建

是不能想象的。

• p. 187 •

以无序密堆模型为例，玻璃的所有无序模型都是由原子的相互接触开始，或者从本质上完全内部相连的局部多面体单元相互接触开始而形成无规则网络。在这两个事例中第一相邻键长都是限定的。

4.2.1.1　*无序密堆硬球模型*

早期的由 Bernal(1964 年)所做的关于单原子液体结构的实验，已经证实在引导后续的关于密堆合金、非晶态卤化物、甚至氧化物的结构研究方面是非常有影响力的。Bernal 的早期实验是将堆积的滚珠轴承放在橡胶软壳模子中，然后混合搅拌使其停留在黑色橡胶中。这种实验现已经被计算机模拟和三维立体图所替代。尽管细节部分已经改变，但基本原理仍然存在。Bernal 提出，非晶态聚集体能够通过限制外表成为不规则形状而得到。那么，原子间的排列组合可以通过五种三角多面体(典型的多面体，见图 4-2)来分析，其中用得较多的是四面体和一半八面体。

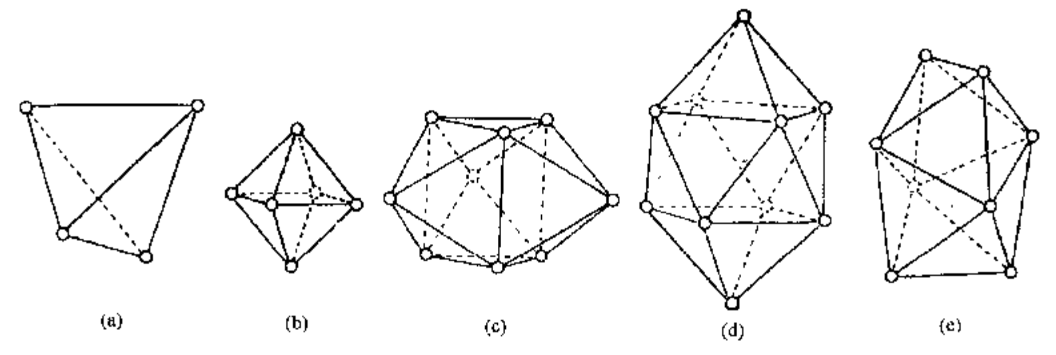



图 4-2　等径球体堆积形成的多面体。(a)四面体；(b)正八面体；(c)带三个半八面体的三角棱柱；(d)带两个半八面体的阿基米德反棱柱；(e)四角十二面体(Bernal，1960)

1970 年 Finney 为了得到每一种多面体类型的相对比例关系，使用计算机模拟法仔细研究了图形，但是在能量最小化过程中 Finney 和 Wallace 于 1981 年引入弱相互作用电势后，较大的多面体的比例大大降低了，保留下来的主要组成部分是四面体和一半八面体。

无序密堆模型的影响可以通过用它的显著特征在需要调整后的模型中被保留下来的程度来评估。一个例子就是无序密堆单原子模型的推广可适用于包含附加元素的结构。两种或更多种原子被无序地分配到单原子硬球结构中的格点上，这种模型被提出并被检验。Polk1972 年提出了另外一种用于过渡金属——类金属玻璃的新设想，即将较小的类金属原子插入较大的 Bernal 空隙(阿基米德棱柱或三角棱柱)中。最近，用两种尺寸的球和根据真实的势能函数关系，以连续增加直至形成一个晶粒的方式，模拟了类似的无序密堆结构。

• p. 188 •

一般来讲，这种类型的模型可以由各种形状和尺寸的多原子单元所构成。实际上，举例来讲，只有相当少的尝试被用于构成无序的堆积的分子模型。

4.2.1.2 无规则网络结构模型

与无序密堆模型极其相似的是无规则网络结构模型。一般说来在对无序密堆模型进行适当的修饰之后，这两类模型是可以互相转换的。这里的基本原理就是，如果定义了一个局部结构单元，例如非晶态硅中的硅四面体，那么无规则网络结构通过这些结构单元无规则地互相连接而形成，而不是某一结构单元的单一增加面形成能存在的聚集体，这些结构单元的相关的取向是不受限制的。另外的一些约束，如"悬"键数目减少到一个适宜的程度，环形统计的选择，以及包括关于最小扭曲能量或者确定的密度方面的限制，在以后的过程中将被考虑进去。

这种类型的模型是相当灵活的，其中受限制的结构单元可以被认为与实验数据需要的一样大。也就是说，如果能够很清楚地定义出一个局部结构单元，那么这些结构单元的无序连接提供了一个逼真的非晶态模型，甚至这个"局部"结构单元的尺寸类似于一个单元晶胞。即使不是全部，大多数成功的模型可以被认为属于这一类。然而，在一般的习惯上，这个术语也有表示 $n$ 值在 1 至 10 范围内含有 $n$ 个原子的"分子"组成的无序群体的意思。

"无序网络结构"这个术语不可避免地和 Zachariasen 联系在一起，他于 1932 年提出"玻璃中原子的排列具有缺乏对称性和周期性的三维空间扩展的网络特点"(图 4-3(a))。由 Warren 的关于 $SiO_2$ 的 X 射线衍射研究工作(Warren 等，1936)的结果，这个模型得到

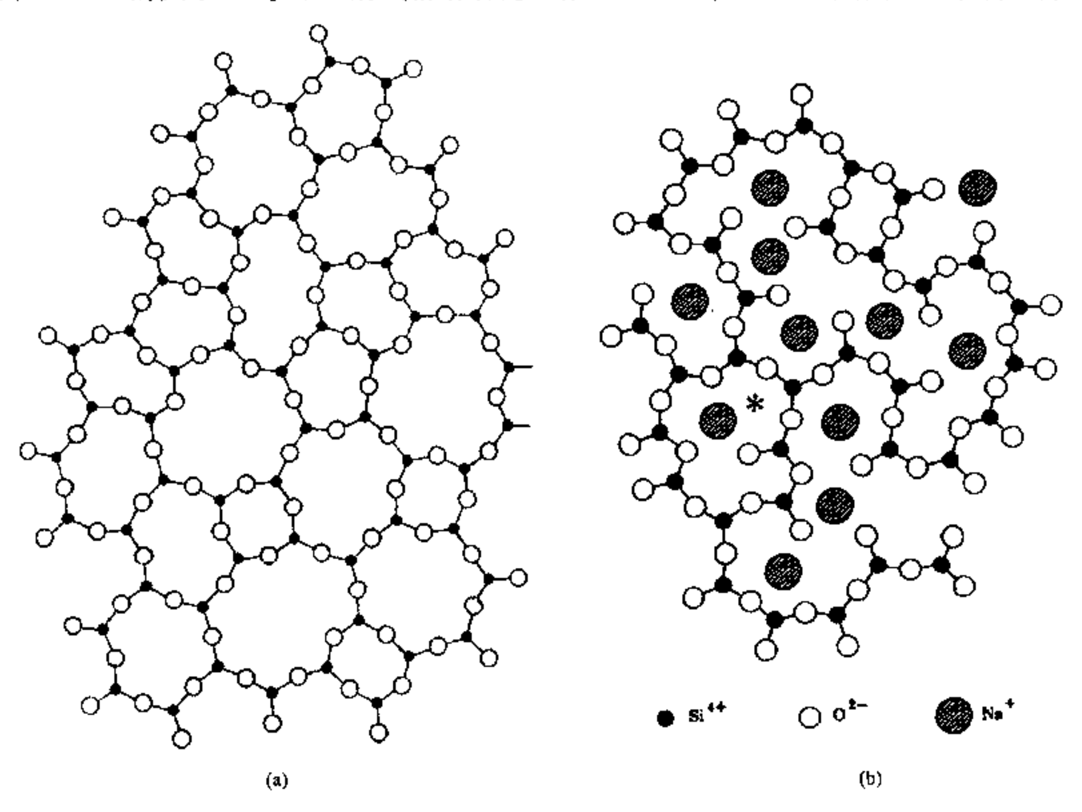



图 4-3 无规则网络结构学说玻璃结构模型的二维示意图。(a)石英玻璃结构模型(只有三个键被显示出来)；(b)钠硅玻璃结构模型，用"*"作标记的 Na 原子是孤立的。Greaves 的"修正的无规则网络结构"(图 4-63)不包括这些原子，参见 4.7.5 节(Zachariasen，1932；以及 Warren 等，1936)

了支持，Warren-Zachariasen 模型的本质特征现今还保留着。随着碱金属或碱土金属离子的引入，组分的变化明显体现在无序增加，而不是 $Q^4$ 比例的增加，见图 4-3(b)。

任意一个无规则网络结构都能够无限地扩展而形成一个"连续的"无规则的网络(CRN)，那种观点似乎还没有被证实。Phillips 于 1979 年已经提出连续性仅仅是特定条件下可能的，关键参数是每一原子的机械自由度数目 $N_F$ 和约束条件的相关数目 $N_c$ 之间的相互关系。定义约束条件为表示从相邻原子发出并作用在某一原子上的力——用化合价作用力场的独立项的数目来表示，于是 Phillips 提出 $N_c=N_F$ 表示了对应于"典型"的玻璃形成组成的条件。在硫族化物玻璃中 $N_c=N_F$ 对应的一个组成中每一原子的键的平均数为 2.4——对应于 $AS_2S_3$。另一方面，Phillips 认为，非晶态硅是"过分受约束的"，不能用没有内在缺陷的连续无规则网络结构来表示，其中的一些缺陷具有扩展的中程结构的形式或晶状结构中界面的形式。

### 4.2.2 结晶有序举例

对玻璃和组成相同的晶体来讲，结构参数间的相似性，例如结构因子 $S(Q)$ 或双体相关函数，是客观的事实。这对那种认为玻璃是一种微晶聚集体的观念提供了支持，可以假设由于晶界上格点配合不当，分界表面的或基体的无序区域的出现，以及由各种缺陷如错位或层积缺陷而产生的变形导致了在一定距离内对周期性的偏离，这个距离比平均晶粒尺寸要小些。

• p. 189 •

#### 4.2.2.1 简单微晶模型

在所有的结构形式中，玻璃的微晶模型没有适当地得到实验结果的支持。Cargill 的早期的关于非晶态 Ni-P 合金的一种可能的模型的研究认为，建立在 2nm 区域上 Ni 原子密排六方堆积(这种堆积造成对 X 射线散射数据的主要贡献)的模型完全不能够用来解释实验结果(Cargill，1970)。层积缺陷密度、膨胀系数和点阵对称性的变化证实不足以来使模型与实验结果相一致。同样地，尽管从非晶态 Ge 和晶态 Ge 的径向分布函数的对比得到这样一个清晰的观念，就是二次相邻原子的结构在两种形式中是相似的，然而，除此之外，实际上没有一点可公认的相同之处。这可以从非晶态 Ge 在 0.47nm 附近的第三个峰的几乎完全消失而表明，见图 4-4。因而非晶态 Ge 和晶态 Ge 从根本上

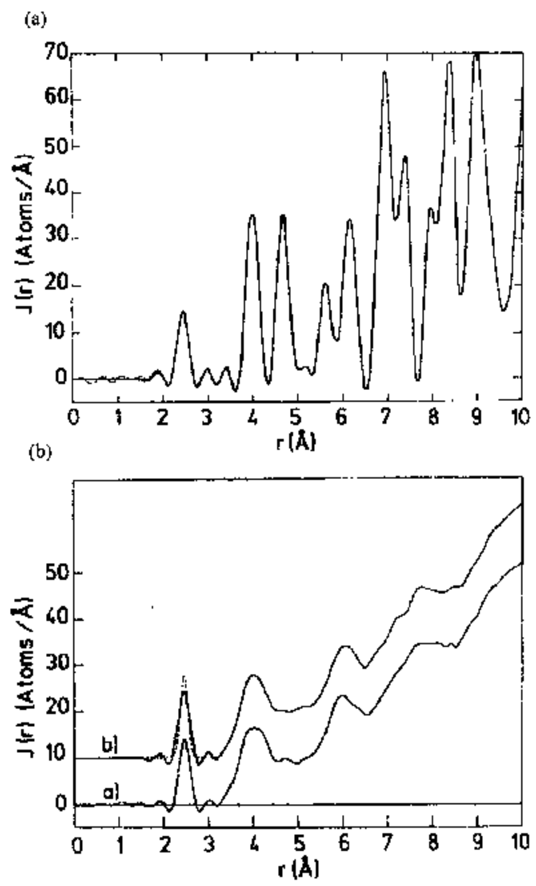



图 4-4 Ge 的径向分布函数 $J(r)=4\pi r^2\rho(r)$。(a)晶态 Ge；(b)非晶态 Ge，两根曲线分别对应于在 350℃(上面)和 150℃(下面)时在基片上沉积得到的样品(Temkin 等，1973)

讲是不同的，并且由于 0.47nm 附近径向分布函数中第三个峰是与 Ge 原子的六重环相关，非晶态 Ge 的相关函数中第三个峰的消失可以认为是由于六重环比例的相对减少而有利于五重环，在五重环中，三个键的长度对于第二相邻原子来讲是相同的。因而，结构上的差异与本质上的拓扑结构的变化有关。

• p. 190 •

#### 4.2.2.2 “准晶态”模型

在“准晶态”这个术语被定义之前一段时间，人们研究了建立在有不同的“相关长度”的晶体的同质多晶形基础上的玻璃模型。Leadbetter 和 Wright（1972 年）早期的著作就是一个例子，此外，相对较近期的一些例子在第 4.6 节中被引用。晶体的相关函数 $G^c(r)$ 随某一函数 $F(r)$ 的增加而增加，变化范围为从 $r=0$ 时为 1 到 $r>L$ 时为 0，这里 $L$ 是相关长度。与实验结果的对比可以通过倒易空间函数 $F(Q)=Q(S(Q)-1)$ 来进行，$F(Q)$ 用修正的正弦转换来计算：

$$F(Q) = \int_0^L G^c(r)F(r)\sin(Qr)\mathrm{d}r \tag{4-1}$$

其中

$$G^c(r) = 4\pi r[\rho^c(r) - \rho_0^c]$$

这里，$\rho^c(r)$ 是与 $r$ 相关的原子数密度；$\rho_0^c$ 是晶体的平均原子密度。选用的典型的 $L$ 值是约 1nm。

尽管准晶态模型得到局部结构实验的证实，然而，对于这种方法，在 $r$ 值较高时由于差异太大，除了被认为是一次近似之外，而不能认为是任何东西。问题似乎再一次归因于拓扑结构的差异，而不是 $F(r)$ 的具体形式或 $L$ 值的选择。

#### 4.2.2.3 “次晶态”模型

Phillips 于 1982 年，Hosemann 等人于 1986 年，都已经用“次晶态”这个术语来描述他们的非晶态固体模型。二者都用晶体同质多晶形作为模拟的基础，并且二者都引进了获得某种程度上的成功所需要的特征。

Hosemann 及其合作者的观点是更普遍适用。模型建立在观测的基础上，如果无序可以用晶面间距 $d_{hkl}$ 来表示，即：

$$g = \sum_1^N \frac{1}{N^2}\left(\frac{\langle d_{hkl}^2\rangle}{\langle d_{hkl}\rangle^2} - 1\right)^{1/2} \tag{4-2}$$

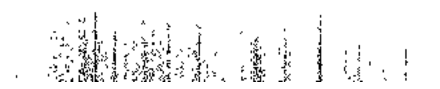
其中 $N$ 是晶面的数目，那么从实验上来看，关系式 $N^{1/2}g = \alpha^*$，且 $\alpha^* = 0.15$，对大多数部分有序材料而言，保持一个较好的近似值。

• p. 191 •

关系式如方程式(4-2)定义了 $d_{hkl}$ 值起伏的统计平均值作为从起始原子开始的距离的函数式，很明显，在更长的原子间距离处明确的关系变得更弥散。仅就这点还不足以提供与实验相一致的结果，例如在 4.6.4.1 节中考虑到的 $SiO_2$，必须假定有边长为 1.25nm 的微晶，同时引入相邻[$SiO_4$]四面体间相互扭曲 22°的观点，才能与实验相符合。

玻璃也已经被描述成是取向混乱的微晶聚集体，在这种结构中多种多晶形微晶相的





存在及其无序的相关取向代表了抑制反玻化的主要组分。最近，Goodman 于 1983 年改进了这个观点，称为“变形的微晶模型”，所谓变形是由于多种亚点阵之间的不匹配而引起的，并导致了弥散的散射。

Phillips 和其他人一起抛弃了这种概念指出某一种材料，比如 $As_2S_3$，仅仅具有众所周知的一种结晶相，但它实际上却是一种极好的玻璃形成体。Phillips 众多的一系列的论文描述了各种各样的玻璃，例如硫族化物和氧化物、直至非晶态固体如非晶态 Si 和 Ge。这些模型的潜在的基本原理是根据这样的规则而得到的：即受约束的数目(包括共价键的约束)和自由度数目二者的相对关系，这种相对关系意味着某些组成对形成玻璃是很理想的，其它的一些则不是。过少约束的和过多约束的结构都是不好的玻璃形成体，并导致部分不连续的拓扑结构有序、非晶态聚集体间的不连续边界以及不连续的化学有序。例如在硫族化合物中，在 $GeS_2$“筏形排列”的边界上，化学有序化转变的偏离导致硫族元素原子之间的键合。在 $SiO_2$ 中，Phillips 认为氧形成双键的倾向导致不连续的化学有序。在这两个事例中都是晶状结构的结果，而不是“连续”模型形成的结果。Phillips 描述了微晶模型之间所具有的几乎是独特的差异，在这类模型中微晶的特性以及它们的内部界面都详细地作了规定。

### 4.2.3 非结晶有序举例

有序化必然地导致周期性的结构这一假设显然有例外。众所周知，含有少量原子的聚集体的最低自由能的排列方式涉及到以四面体密堆为基础的排列。这些原子，或者以这种方式堆积得更大的聚集体具有对称因素，例如五重旋转对称轴，那是与平移周期性不一致的，因而也是与晶体点阵不一致的。图 4-5 所示为通过逐步地扩展堆积四面体原则而得到的一些五边形结构的例子。Hoare 和 Pal 于 1975 年已经列举了一系列非结晶化聚集体，它们被认为比含有相同数目原子的结晶化结构更稳定。二十面体的堆积——十二个原子围绕在中心的第十三个原子周围、或者十二个堆积的四面体——是特别地稳定的，所以二十面体的堆积或者不完全二十面体堆积是一种像是有利于非结晶化堆积的结构。

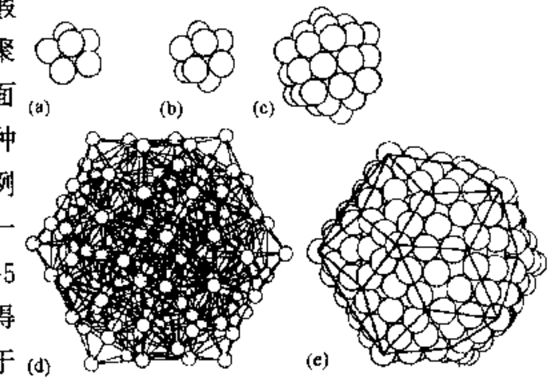



图 4-5 (a)，(b)由四面体紧密堆积形成的非晶态聚合体；(c)由 55 个原子组成的“Mackay 二十面体”(Mackay，1952)；(d)13 个各包含有 13 个原子的二十面体通过八面体桥接形成二十面体聚合体；(e)由 23 个互相贯穿的各由 55 个原子组成的 Mackay 二十面体形成的共有 471 个原子的三十面体(Barker，1977)

• p. 192 •

然而，多重四面体堆积不是空间充满的，所以一般来讲无限的非周期性结构是不可能的。当 5 个四面体围绕同一个五重对称轴堆积时角度的偏差是小的(7.5°)；但是随着四面体堆积聚集体长大，形变就累积增加了。相对于周期性的结构而言，以及对应于“无序”基质中可能的小的非周期性聚集体组分而言，更大一些的结构于是就含有相当大的应变能，甚至就显得不稳定了。

二十面体堆积的创始人通常被认为是 F. C. Frank(1952)。他指出了涉及到的相关能

量和省略空间的关系。后来，无序堆积排列中的二十面体已经成了一个关键的问题贯穿于Turnbull(1985)，Sadoc 和 Mosseri(1982)，Sachev 和 Nelson(1985)以及 Yonezawa 等人(1987 年)的论文中。四面体堆积对少数量原子是相当稳定的，以及局部有序和长程有序之间的矛盾，这样一种事实意味着，在液态或玻璃态中局部能量极小化将导致内连的局部的二十面体群体。此外，由局部程度上原子的组织排列方式所施加的拓扑学上的结晶化势垒，例如形成四面体或八面体结构，将导致非周期性结构的持续的动态稳定性。Turnbull 1985年已经证明了玻璃中的结晶化过程本质上是不连续的。虽然微晶模型被认为结晶是通过晶粒边界上原子的迁移并逐步长大的方式进行的，但析晶一般认为通过晶核形成并长大的机理而发生的。他然后扩展这个看法后认为，这提供了证据证实了玻璃中的短程有序本质上与对应晶体中的短程有序是有差异的，那种二十面体排列提供了那种所需要的差异。Yonezawa 等 1987 年已经用温度-时间函数模拟了 Lennard-Jones 或 Stillinger-Weber 单原子液体的结构。相邻壳层的局部对称性的仔细分析使二十面体聚集体的比例能被记录下来，从而显示出在玻璃化转变附近二十面体区域的形成和聚集。

4.2.3.1 “曲面空间”模型

• p. 193 •

从小群原子的相关能量的方面观察非周期性堆积的另一选择方案，就是考虑多重四面体或二十面体作为一个相适宜的非欧几里得(Euclidean)“曲面空间”的空间填充结构体。平面三角形的网络结构要求平均配位数为 6，形成五重或七重配位的局部变化要求由二维平面到三维空间的弯曲。同样地，完全周期性的多重四面体的排列在三维空间是不可能的，但它能够在一个适宜的更高维空间被设计。Sadoc 和 Mosseri(1982 年)在若干有影响的论文中已经阐述了这个主题。一个四维的“多面体”可以被构成，然后能够向下弯使模型恢复到三维空间。显然，变换回欧几里得空间涉及到对称性的破坏，类似于从三维到二维转换的撕裂。于是，隔离多重四面体结构的缺陷区域是这一类模型的一个固有的特性，图 4-6。

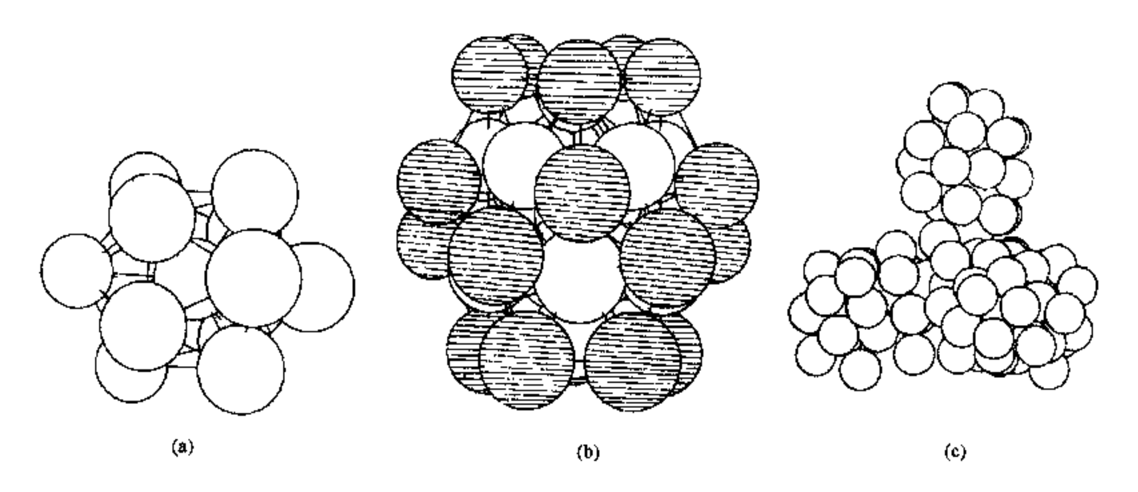



图 4-6 (a)Sadoc 和 Mosseri(1982 年)构造的多晶胞的中心部分图，通过二十面体排列显示了最初的 13 个顶角原子；(b)增加了 20 个新的顶角原子(阴影部分)，形成十二面体；(c)“变换”到三维空间的多晶胞示意图

4.2.3.2 多重四面体模型

建立在以上原则基础上的网络结构玻璃的模型也能够被构造出来。于是,如果一个被四面体形式键合的原子被放在二十面体中某一个四面体的中心,那么,复式的结构体 一个五边形十二面体就形成了。这是非晶态材料的一些模型的基础:例如,Tilton(1957)和 Robinson(1965)的氧化物玻璃的模型,以及 Grigorivici 和 Manaila(1967 年、1968 年)的非晶态四面体半导体的"非晶态"模型。如果四面体被金刚石型立方晶格来修饰,那么与非晶态聚集体模型和微晶模型有关联的多重四面体结构能够被建立,见图 4-7。迄今,只有完整的对称的多重四面体结构的性能已经被检验过,尽管还需要对不多重四面体的"连接组织"建立模型。

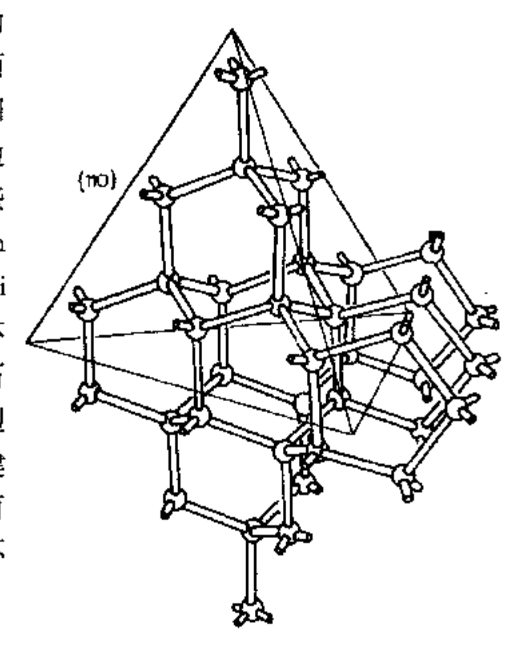



图 4-7 由 14 个原子组成的金刚石结构立方点阵四面体示意图,这些四面体的堆积构成了关于非晶态四面体半导体的较大的非晶态聚合体模型(Gaskell,1975)

## 4.2.4 受约束的无序举例、立体化学法定义上的模型

这是一个一般的实验事实,许多玻璃含有的结构要素也是组成相同的晶体的结构特征。这对结构模型来讲蕴含着什么呢?答案不是显而易见的。可是,实验结果的证据已经促进了一系列形形色色的不完全明确的结构模型的发展。在这些极其简单的描述中,这个系列交错重叠区域被无序模型所占领,当然这一系列也推广到微晶模型和非晶态聚集体模型。从本质上来讲,在许多事例中模型都已经形成,尤其是明确的结构参数和使它们与其它同样地孤立的模型联系起来的潜在的普遍性观念之间的特性曲线还没有被得到。在其它一些例子中模型能够在其它的概念下令人满意地被归类区分——微晶模型或无规则网络结构模型,并且较大的相似之处还没有被发现。这里,我们试图用一个更普遍的类别来替代这种特殊的解决办法,使一个类型能包括更多种玻璃和非晶态固体。

• p. 194 •

如上所述,晶体和相应的玻璃之间有限的结构相似之处说明了其中的统一性。模型就建立在实验上在每一相中观察到的结构特征中有特点的特征的基础之上。共有的特征与一个局部结构单元中存在的相一致——四面体或八面体,并且包括内部互相联结的形式。然后进一步的分析揭示出相似之处,延伸到中程结构,并表明了一个更大空间范围的结构形成原则。

对非晶态相的模型来讲,作为受约束的无序这种观念的基础原则认为,玻璃和组成相对应的晶相之间的结构方面的相似性是一系列被称作等效结构形成作用的结果。就玻璃来讲,没有进一步约束的条件下运用这些作用;对晶体面言,需要另外一些约束来形成平移的周期性。对玻璃的结构面言,无序是主要的,但也受到限制:结构形成作用 在局部

有序程度或中程有序程度——限制了无序的程度。

• p. 195 •

一个简单的例子适用于来说明这个观点。在几乎所有的 $SiO_2$ 结晶形态中，Si 以四面体方式被配位，并且每一个$[SiO_4]$四面体与它的四个相邻的$[SiO_4]$四面体是顶角相连的。我们把这一点当作大多数二氧化硅结晶的多晶形的无异议的结构形成原则，并且一点也不令人意外地发现实验结果的证据，证实在 a-$SiO_2$ 中有相同的局部结构单元。如果没有另外的影响结构的原则，那么在氧的键角无序选择情况下的顶角相连，(理想状态下)完全连接，将导致形成熟悉的 Zachariasen 无规则网络结构模型。我们能够进一步证明，这种 a-$SiO_2$ 模型是结构形成原则在它的十分完美或极其理想化的结构形式中的具体体现，因为没有其它的规则已经被用来形成这种结构。然而，为了形成晶体，结构形成原则进一步受到约束而仅仅适用于一个有限的范围，也就是说，在某一方向上确信原子位于直线上。一个简单的例图，三角形的二维堆积如图 4-8 所示。

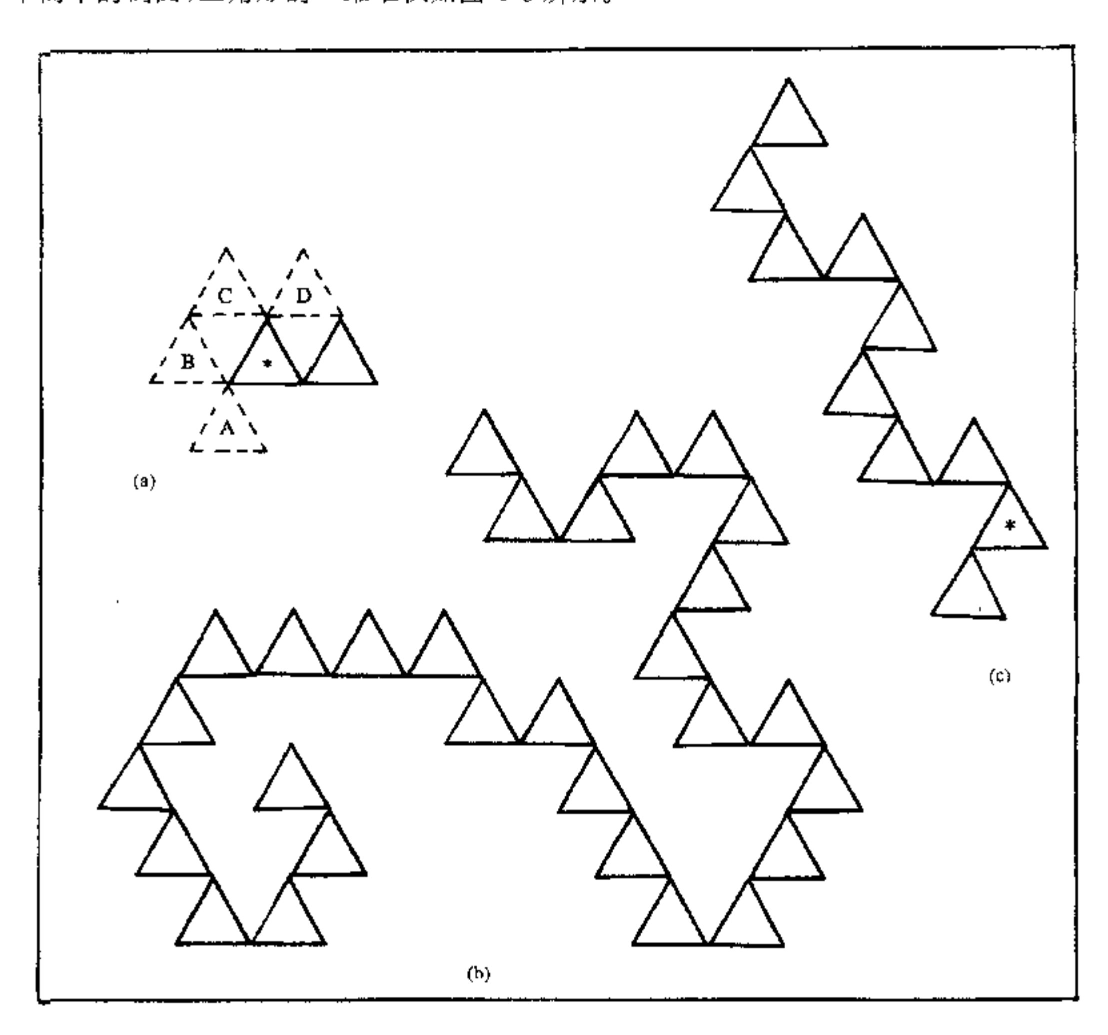



图 4-8　通过下列作用形成的链的构造图。(a)三角形两个顶角连接的结构形成作用。对于用“*”作标记的那个三角形而言，可以在 A，B，C 或 D 方式之间选择(从两个三角形的局部坐标来看)；(b)形成了一种无序方式，结果就是线性非周期性链的无限长形状的一部分。周期性链的形成需要另外一些规则：在图(c)中这种规则就是受约束的“ABCD-ABCD-…”连续下去(从用“*”作标记的原子开始，逐步向上连续下去)

对这一类模型需要一个描述性的名称。“用立体化学法定义的”(SCD)模型这个术语具有一定的吸引力。“立体化学法”可以被认为是对模型而言重要的一系列“结构形成”作用的简化。因而，局部结构已经用立体化学方法定义；并且，作为立体化学约束的结果，长程结构也被定义。

• p. 196 •

4.2.4.1 与无规则网络结构的相似性

不同程度上应用晶体和非晶态相的有限结构等价性原则，一方面能推导出连续的无规则网络结构(CRN)，另一方面也能推导出微晶模型。在上述的例子中，联系晶态同非晶态的独特的结构形成原则涉及到局部的结构单元，同时这些结构单元的所有排列方式都是等概率的。普遍性的结果就是无序模型：无规则网络结构模型(或者是如图 4-8 所示的无序的螺管)。一个更典型的例子可能是由 Wooten 和 Weaire 于 1987 年得到的非晶态 Si 的网络结构模型(见第 4.5.3 节)。在这种结构中，一个金刚石立方晶系晶体的拓扑结构通过断键重建的方式来逐步地调整，直至达到与非晶态硅(a-Si)的实验结果相一致。再比如，固有的结构形成作用作为约束条件保持不变——严格地四重配位、近似地四面体键合、没有中断的连通性，而这些也是晶体的特征。另一个例子是非晶态 $B_2O_3$ 的“硼环”模型，在这个结构里(中程)结构单元——$B_3O_9$ 环[图 4-59(a)]，通过氧原子无序地连接而形成一个连续的无规则网络结构。

4.2.4.2 与次晶模型的相似性

没有伴随拓扑结构调整的晶体几何结构的变化导致了可能被当作次晶模型的结构。例如，Yasui 等人于 1983 年模拟了非晶态链状和层状硅酸盐结构，这种结构起源于相应的链的几何结构调整了的晶体网络结构，所以 $SiO_3$ 链在平面上有规律地弯曲，直至与实验结果相一致。显然，在这种情况下，没有违背晶体特征结构形成原则。

4.2.4.3 中程有序对局部有序的重要性

如果说最后的两部分，描述了一系列模型中最后几个模型的结构，从而阐述了一个完整的概念，那么就没有理由引进一个新的立体化学法定义的模型范畴。然而，有一些玻璃，对它们而言结构形成原则与中程有序化有关，并都可作为连续的无规则网络结构模型和微晶模型，用相同的语言来描述。在讨论这些之前，有必要介绍一下局部结构和中程结构之间的联系。若干类型的玻璃显示了局部的有序化，类似于那种类型的晶相，无论哪一种情况下局部有序的某些解释涉及到中程有序化转变。

• p. 197 •

有两个实例适宜于着重讨论一下。第一，非晶态过渡金属——准金属合金(TM-m 合金)，显示出了结构上与晶体的相似，因为玻璃和晶体中的准金属的最邻近的周围环境有同样的九重配位、三方对称性和窄的键长分布。第二，硅酸盐玻璃中的一些碱金属和碱土金属离子的局部环境与相应晶体的局部结构极其相似。初看起来，这些事实似乎是不值得注意的。像 Si 或 B 这类原子在非晶态氧化物中有意义明确的配位球体：模型包含有意义明确的配位壳层。于是将不会导致任何异议，比方说，像 B 在非晶态 $Ni_4B$ 中或 Na 在非晶

态 $Na_2Si_2O_3$ 中，并且对每个无序模型都是如此。事实上，TM-m 合金的无序模型已经建立(Gaskell，1979 年)，并且它们可以被认为是以三角棱柱形的 $BNi_9$ 聚集体作为局部结构单元的连续的无规则网络结构。Greaves 于 1985 年也已经提出了一个“改进”的连续无规则网络结构模型，在这个模型中碱金属网络结构“调整体”显示了优先的配位而存在于结构中的特定区域，从而提供了附加在 Si-O“网络”亚结构中的无序渗透作用通道。

问题是在于如何来解释这个结构形成原则——为什么像 $BNi_9$ 或 $NaO_5$ 这样的聚集体能存在？由于强烈的具有方向性的原子间键合的结果，[$SiO_4$]四面体单元或[$BO_3$]三角体群被认为能够“存在”。尽管能够证实 B-Ni 键也是强烈的，然而没有九重具有方向性键合的证据。由于中心的 B 原子没有可利用的 d 轨道，因而理解这个结构是如何被得到的是困难的。对具有弱的与氧作用的离子键的碱金属和碱土金属氧化物玻璃来讲，这个事实甚至是更使人非相信不可的。任何一种情况下，孤立的“分子单元”都不可能被预料到。对这两种类型的材料而言，紧密堆积的结晶化过渡金属硼化物中 B 原子周围观察的和硅酸盐晶体密堆区域中 Li，Na 和 Ca 周围被观察到的局部的几何结构和对称性是有序紧密堆积的主要结果。换句话说，这些晶体中的局部结构的特征由晶体中特有的中程堆积模式衍生而来。

有理由相信这个结论也可以推广到玻璃。对一个 TM-m 合金而言，实验结果的证据是最明确的，并且细节方面现在已经显露出来，这主要从同位素替代的中子散射实验来看。准金属原子被金属原子九重配位的局部结构是轮廓清楚的，轮廓清楚的局部结构的证据意味着一定程度的中程有序化转变的出现，可以说是这样的。我们不能一开始就说明中程有序化转变的特征是什么，但我们可以说它确实存在。非晶态 TM-m 合金的模型因此被 Dubois，Gaskell 和 Le Caer 等人于 1985 年建立(见第 4.2.4.4 节)，它含有晶体中观察得到的中程结构原则，推广到立体化学法定义(SCD)领域的模型，这个模型令人满意地模拟了由 Lamparter 及其合作者得到的部分分布函数。

对氧化物玻璃中的“网络调整体”阳离子而言，同样的理论也适用，并且中程有序化转变的实验证据现在也正在显露并将在第 4.7 节中考虑。

这里强调的重点是，实验结果显示出在哪里紧密堆积固体中的原子或紧密堆积亚结构中的原子有轮廓清楚的局部结构，那么这些材料的模型可能含有“中程结构形成原则”，类似于决定相应晶相结构的中程结构形成原则。进一步说，高“联通性”的材料中轮廓清楚的局部结构的证据也需要中程结构的解说。

· p.198 ·

许多晶体结构体现了不同的亚点阵中原子的配位需求和空间之间的平衡关系。接受这一概念后，上文所述的这些观点可以认为是合理的。结论就是，事实上不是所有的拓扑学上可能存在的结构都能作为晶体而存在：这一观点由 Dent-Glasser 于 1979 年对硅酸盐的研究中清楚地得到了证明。受硅酸盐晶体中每一个组分亚点阵影响的约束条件限制了现有晶体的范围。我们能否假设玻璃避开了类似的规则呢？因为它们是非晶态的。几乎能够肯定，答案是不可能。Pauling 规则——在这个基础上晶体结构可以分类——是建立在对局部电荷平衡、键的计算、化合价、配位数、密度以及总的结构研究的基础上的基本理论。显然，对于平面周期性固体而言这些参数没有一个是特殊的，所有参数也都与非晶态有关，所以 Pauling 规则自身也将约束非晶态结构。晶体的结构是对问题的一个成功解

决，假设许多结构中的一个能存在，那就确实存在。非晶态固体结构的研究可以利用这一观念作为一个有效的出发点，特别是如果结构形成原则能够从晶体中提取出来并转而应用于玻璃。

#### 4.2.4.4 涉及到中程结构形成作用的密集堆积的氧化物和非晶态金属的立体化学法定义的模型

通过在中程结构程度上调整晶体拓扑结构的方法，一些作者已经得到了无序模型。近来的例子是 Bärenwald(1988)等人的研究论文，他们试图用 Monte Carlo 方法来模拟链式磷酸盐 $Ba(PO_3)_2$ 的结构。论文中所采用的结构形成作用是无限长的线性的 $(PO_3)_n$ 链的基本平行的堆积。$[PO_4]$群体完整地保留下来，但是结合键和扭转角是无序地变化的，从而形成与实验结果的相一致。

一个类似的但受到更多约束的立体化学法定义的模型是 Gaskell(1985b)报道的链式偏硅酸盐的模型，见第 4.7.8 节。出发点是 Na 或 Li 偏硅酸盐晶体，在这些晶体中氧原子形成了一个畸变的密排六方(hcp)亚点阵。Si，Li(或 Na)占据着四面体空隙(Na 引起更大的畸变)。每一条$(SiO_3^{2-})_n$链被六条 M-O 链(M=Na，Li)包围着。在这一类玻璃中，密排六方(hcp)的氧的亚点阵被保存下来，四面体空隙以 Si 或 M 原子来填充，从而形成了被 M-O 链包围的无序缠绕的自我避开的硅酸盐链。于是所得到的模型保存了下述的结构形成作用：氧原子密排堆积、半无限长的、没有分支的链，化学有序化转变、相毗邻链中 Si 原子间的“排斥”以及含 Si 的链和 M 的链之间的“吸引”。当然，$[SiO_4]$四面体被保存下来通过“桥”氧相互连接。本质上对模型来讲，只有在考虑到由结构形成作用强加的“立体化学”的约束以后无序性才被运用。

最后一个例子来自于 Dubois，Gaskell 和 Le Caer(1985)的关于非晶态的过渡金属-准金属合金(TM-m 合金)的论文。过渡金属合金中观察到的看来复杂的结构可以被认为是带有双晶的单元晶胞的过渡金属原子密集堆积的点阵。具体地讲，碳化三铁($Fe_3C$)结构，用在这儿作为对玻璃的对照，是通过在密排六方(hcp)结构的每三个{112}晶面间插入双晶面而形成的。于是形成了冠状的三角棱柱，并通过边角相连而形成平面，在这些平面里硼原子被接纳进去。这些结构形成作用被保存在玻璃的模型里，在这个模型中平行的双晶面超过确定的相关长度(1—2nm)而起作用。此外，也存在于双晶生成的其它区域，但是平面位于不同的取向上。局部结构单元(三角棱柱)和双晶面的拓扑结构的连续性通过界面原子被保存下来，所以模型的基态在区域边界上没有主要的不连续性。这些约束导致了对结构单元排列的更为详细的局部限制，并推导出一个在若干倍最邻近原子间距离的长度内拓扑结构有序的(面不是几何结构有序的)模型，但是拓扑结构上和几何结构上都无序的除外。

• p. 199 •

## 4.3 实验上的结构研究技术

在这部分里，我们将简单地叙述用来研究非晶态固体的重要的结构测试技术。细节方面将在这套书的其它几卷里叙述。为了完整性和建立基本的体系，有一些重复是在所难免的。特殊重点放在得到高信息含量的结构数据所需要的测试方法上。

定量的结果用几率函数或分布函数的形式来表达。我们可以定义在位置 $\boldsymbol{r}$ 处的体积微元 $\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 中发现某一原子的几率，这称为单体分布函数。类似地，我们能够定义一个更有用的参数—— 在位置 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 处同时发现两个原子的几率，于是定义了双体分布函数。这个参数更有利于设置与某一原子相符合的起始点，并有利于研究原子间的矢量关系，或者均匀系统的原子间距离。那么离起始原子距离为 $r$ 处的体积微元 $\mathrm{d}V$ 中发现某一原子的几率等于 $\rho_0 g(r)\mathrm{d}V=\rho(r)\mathrm{d}V$。这里，$g(r)$ 是双体分布函数，$\rho(r)$ 是与 $r$ 有关联的原子数密度，以及 $\rho_0$ 是平均原子数密度。对非晶态固体来讲，由于 $g(r)=\rho(r)/\rho_0$，这个函数在 $r$ 值较大时趋于 1。

尽管得到高次有序分布函数的实验信息是困难的，我们还可以用在 $\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3$ 处同时发现原子的几率的方式定义三重分布函数。建立坐标原点在某一给定原子位置，使三重分布函数能用在原子间距离 $r_1$ 处发现某原子、在 $r_2$ 处发现第二个原子的几率以及 $r_1,r_2$ 的夹角 $\theta$ 来表示。

通常情况下分布函数和相关函数这两个术语可互换地使用。严格地讲，双体相关函数为 $h(r)=g(r)-1$，所以当 $r$ 值趋于无穷大时这个函数趋于 0。Cusack 于 1987 年对这个必要的体系给了一个极好的叙述。

### 4.3.1 中子散射技术——静态的结构测试技术

与 X 射线和电子比较起来，中子不带电荷，不和样品中的电荷相互作用。如果忽略了非弹性散射，由于散射机理本质上不依赖于散射角，那么中子与(小的)原子核相互作用，这将使散射方程式的描述大大地简化。

对各向同性的液体或玻璃而言，晶体所具有的矢量信息特征是被平均的，所以散射强度依赖于 $Q$ 值，可是却没有角度的变化。在典型的(弹性的)散射测量中，单色的散射中子束的强度作为散射角(习惯地为 $2\theta$)的函数来测量。通常结果以散射矢量 $\boldsymbol{Q}$ 的模的方式来表示，$|\boldsymbol{Q}|=Q=4\pi\sin\theta/\lambda$，其中 $\lambda$ 为入射中子束波长。

实验结果的散射强度围绕本底值 $I_{\exp}^{\mathrm{B}}$ 振荡，这一项相当于具有相同原子数密度和组成的无定形介质作为样品的散射——“自散射”。忽略非弹性影响作用，$I_{\exp}^{\mathrm{B}}=Nb^2$，其中 $b$ 是对单原子而体中原子的中子(相干)散射长度，$N$ 是中子束范围内的原子数目。一般情况下也有一定程度的非相干散射，从总散射中扣除后得到相干散射的部分。围绕 $I_{\exp}^{\mathrm{B}}$ 值振荡是由于从附近核子散射的中子德布罗意波(de Broglive waves)的相长干涉和相消干涉引起的，这些振荡含有结构信号 $I(Q)$(图 4-9)。于是，

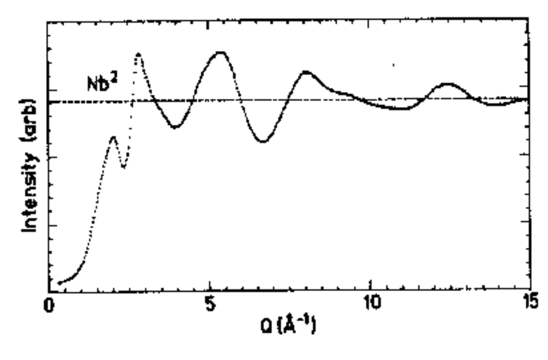



图 4-9 在单位体积内含有相同数目原子的无定形介质样品中，具有代表性的显示了“自散射” $Nb^2$ 的实验中子散射数据

• p. 200 •

$$I_{\exp}(Q)=Nb^2+Nb^2(S(Q)-1)=Nb^2S(Q) \tag{4-3a}$$

其中 $S(Q)$ 是通常所说的结构因子，含有所有的结构信息。通常相同的方程式用“干涉函数”形式重新表示为

$$i(Q)=I(Q)/Nb^2-1=S(Q)-1 \tag{4-3b}$$

从一开始就对 $S(Q)$ 含有什么的概念进行理解是有用的。对同位素样品，Debye 证明相隔一个恒定距离 $r_{mn}$ 和 $N$ 个粒子的散射可由下式来表示：

$$S(Q)=1+\frac{1}{N}\sum_{m=1}^{N}\sum_{n\neq m}\frac{\sin Qr_{mn}}{Qr_{mn}} \tag{4-4}$$

或者更简单一些，用"简化干涉函数"的形式来表示：

$$F(Q)=Q(S(Q)-1)=\frac{1}{N}\sum_{m=1}^{N}\sum_{n\neq m}\frac{\sin Qr_{mn}}{r_{mn}} \tag{4-5}$$

于是样品中的每一段距离用"周期"为 $\Delta Q=2\pi/r_{mn}$ 的正弦波的形式显示了它的特征——短的距离导致了 $Q$ 空间里长周期波动，反之亦然(见图 4-10)。

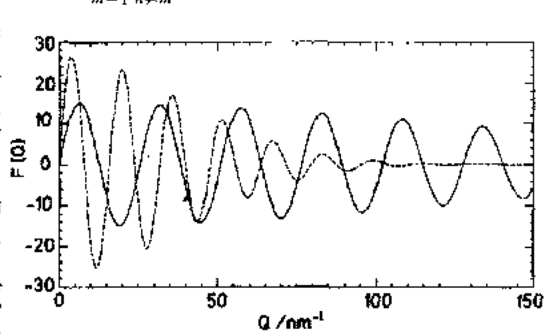



图 4-10　单原子样品的简化相干函数 $F(Q)$。相应于高斯分布而言，以 $R$ 为中心，结果就是周期为 $2\pi/R$ 的衰减的正弦波。实线表明了 $F(Q)$ 对应于 $R_1=0.246$nm，$\sigma_1=0.0074$nm，相当于第一相邻的 Ge-Ge 间距。虚线对应于非晶态 Ge 的第二个峰的独特的值：$R_2=0.305nm$，$\sigma_2=0.026nm$。注意到第二相临数据的相对较快的衰减，这些数据仅仅是对相对较小的 $Q$ 值才能探测出来

Debye 方程式(式(4-5))对关于分立的原子间距离的分子群体的简单计算是适用的。对固体或液体而言，更可取的在于研究原子密度 $\rho(r)$，$\rho(r)$ 被定义为在距离 $r$ 处的体积 $d^3r$ 中的原子的数目；所以在半径为 $r$、厚度为 $dr$ 的球形壳层中原子数目为

· p. 201 ·

$$J(r)=4\pi r^2\rho_0 g(r)dr=4\pi r^2\rho(r) \tag{4-6a}$$

其中 $J(r)$ 是所谓的径向分布函数($rdf$)。

通常运用的函数式 $t(r)$ 为

$$t(r)=4\pi r\rho(r) \text{ 或 } T(r)=4\pi rb^2\rho(r) \tag{4-6b}$$

Warren 在 1969 年证明了下式：

$$S(Q)=1+\frac{1}{Q}\int_0^\infty 4\pi r(\rho(r)-\rho_0)\sin Qr\,dr \tag{4-7}$$

其中 $\rho_0$ 是平均原子(数)密度。

定义一个"简化的"径向相关函数：

$$G(r)=4\pi r(\rho(r)-\rho_0) \tag{4-8}$$

那么，

$$S(Q)=1+\frac{1}{Q}\int_0^\infty G(r)\sin Qr\,dr \tag{4-9}$$

或者，

$$F(Q)=\int_0^\infty G(r)\sin Qr\,dr \tag{4-10}$$

德拜方程的这些形式的优点在于仅仅来自于平均原子密度的偏差对 $F(Q)$ 有影响。对液体和玻璃而言，原子密度 $\rho(r)$ 当 $r$ 值较大时接近于 $\rho_0$，所以积分通常被缩短到 $r\approx 1.5$ 至 2.0nm。

对一个给定 $G(r)$函数的结构模型来讲，使模型的结构数据与带有计算机数据的 $S(Q)$或 $F(Q)$的形式相符合，这是可能的，并且通常是合乎要求的。然而，用 $S(Q)$或 $F(Q)$的傅里叶转换式（严格地正弦转换），结构信息就更容易在真实空间形象化。于是我们有两种对称转换式：

$$F(Q)=\int_0^\infty G(r)\sin Qr\,\mathrm{d}r \tag{4-11a}$$

以及

$$G(r)=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty F(Q)\sin rQ\,\mathrm{d}Q \tag{4-11b}$$

（按其它惯例，$G(r)$被 $D(r)$——微分相关函数替代。）

#### 4.3.2 X 射线散射

X 射线与样品中的原子主要通过它们的电子相互作用。（涉及到核子的作用形式，简化为电子和中子质量的比率。）由于电子轨道——特别是外围的价电壳层——有与原子间距离类似的半径，干涉项取决于轨道的"形状"。假设为球状壳层，影响作用将用原子的散射因子 $f(Q)$取代上述方程式中中子散射长度 $b$，也就是说，由子壳层里电子散射波的干涉，那么原子散射因子是依赖于 $Q$ 的。这些原子散射因子（或者形状因子）在一些权威著作中列表显示。于是散射强度现在与依赖于 $Q$ 的具体情况有关，见图 4-11。经过这种修正后，第 4.3.1 节中保留下来的方程仍然成立。

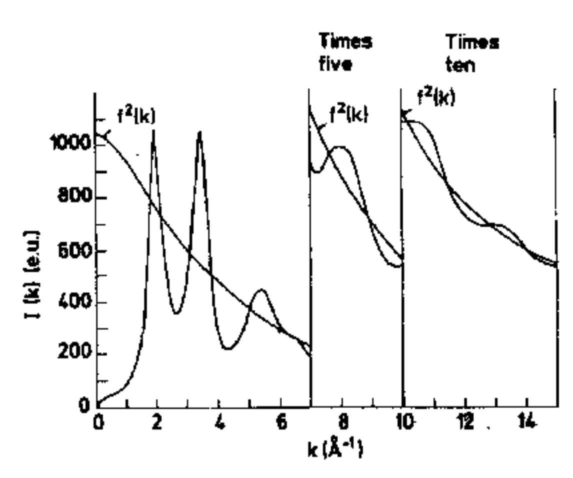



图 4-11 典型的 X 射线散射数据，围绕依赖于 $Q$ 的原子散射子 $f(k)$振荡（这里，$k$ 被用来代替 $Q$）

• p. 202 •

对电子衍射而言，就是电子间再一次相互作用，但原子核上的电荷现在就显得重要了。如果电子和 X 射线散射的原子散射因子分别是 $f_E(Q)$和 $f_X(Q)$，那么，

$$f_E(Q)=4\pi^2(Z-f_X(Q))/Q^2 \tag{4-12}$$

电子散射比 X 射线散射强很多（典型的要大 $10^4$ 倍），而同样地，X 射线散射比中子散射又强很多。于是，与中子散射的样品（5—10g）相比，电子散射就需要非常薄的膜片。

#### 4.3.3 无序对散射数据的影响

对所有原子具有恒定间距 $R$ 的单原子样品而言，$F(Q)$将是无限长的正弦波。非晶态固体具有局部格点分布的特征，而不是单一环境，所以分布被展宽了。相应的 $F(Q)$是一个减幅正弦函数，见图 4-10。

对一个以高斯波形式存在的峰形而言，也就是说，

$$G(r)\propto\exp(-(R-r)^2/2\sigma^2)$$

那么，

$$F(Q) \propto \frac{\sin(Qr)}{R}\exp\left(-\frac{Q^2\sigma^2}{2}\right) \tag{4-13}$$

对在 $r$ 空间中带有一定数量峰的附加的总的 $r$ 空间分布而言，每一种转换形式都乘以相应的"衰减函数"$\exp(-Q^2\sigma^2/2)$，那么所有作用被叠加，结果就是在高 $Q$ 处 $F(Q)$轮廓不清。上述就是一个褶积例子或褶皱定理。在这种情况下 $G(r)$是一系列高斯波三角函数的褶积。转换式 $F(Q)$是转换式 $G(r)$和高斯波展宽函数的积，它是另一种形式的高斯波，用方程式(4-13)中的指数项来表示。同样地，两个函数积的转换形式也是两个函数傅里叶转换形式的褶积。

原子间距离分布的展宽部分地是由于无序造成的每一原子周围环境的差异的结果——静态展宽 $\sigma_s$。此外，热运动导致的其它影响作用 $\sigma_{th}$。对于原子间距离 $j^{th}$，总的效果通过加法：$(\sigma_j)^2=(\sigma_{s,j})^2+(\sigma_{th,j})^2$ 而得到。

4.3.3.1 "终端"模糊

由于散射测量受到散射角的限制，$2\theta_{max}=\pi$，所以 $Q_{max}$被限定在 $4\pi/\lambda$ 以内，典型的 X 射线和中子束波长为 0.05—0.1nm，则 $Q_{max}=250—150\text{nm}^{-1}$。方程式(4-11b)涉及到的散射函数 $F(Q)$ 转换式超出了无限的 $Q$ 值范围。在 $Q_{max}$处缩短定积分的效果等同于使 $F(Q)$ 乘以修正函数 $M(Q)$，$M(Q)$ 如下：

$$\left.\begin{aligned} M(Q) &= 1 \\ M(Q) &= 0 \end{aligned}\right\} \begin{aligned} Q &< Q_{max} \\ Q &> Q_{max} \end{aligned}$$

从褶积原理来看，如果 $G^*(r)$ 是由 $Q_{max}=\infty$ 处 $F(Q)$ 的转换式得到的"真正"的有效空间函数，那么 $F(Q)$ 的傅里叶转换在 $Q_{max}$处截断意味着 $G^*(r)$ 随峰形函数 $P^*(r)$ 而定褶积的，$P^*(r)$ 是 $M(Q)$ 的余弦转换式：

$$P^*(r) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty M(Q)\cos(rQ)\mathrm{d}Q \tag{4-14}$$

• p. 203 •

(参见 Waser 和 Schomaker1953 年的论文。)

由于$M(Q)$以阶梯函数的形式存在，峰形函数是一个正弦 (SINC)函数，见图 4-12。于是如果 $G^*(r)$ 被认为是由一系列 $\delta$-函数组成的，那么，$\delta$-函数与 $P(r)$ 乘积的结果，然后相加得到 $G(r)$——相当于 $G^*(r)$ 和 $P^*(r)$ 的褶积 —— 将展宽 $G^*(r)$ 的特征，并将导致伴随的"终端波动"。通过运用

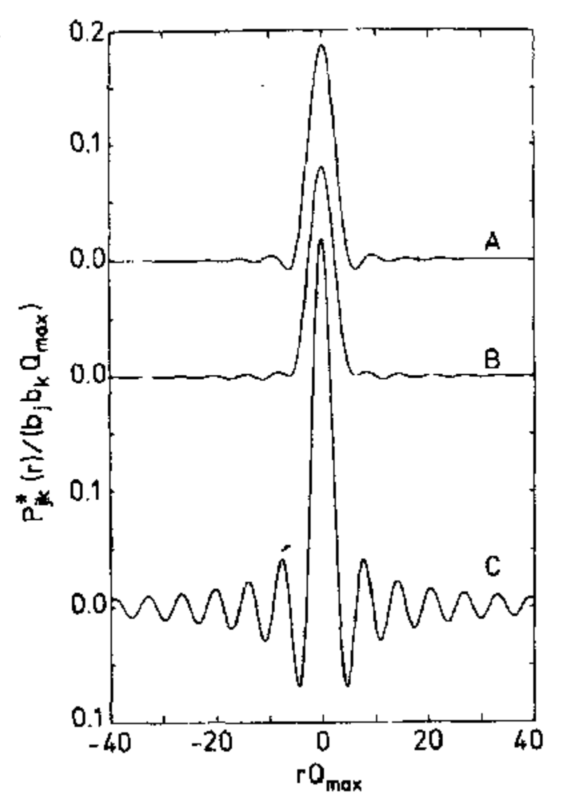



图 4-12 对应于在 $Q_{max}$处被修正函数 $M(Q)$ 截断的倒易空间参数的傅里叶转换峰形函数

A. $M(Q)=\dfrac{\sin(\pi Q/Q_{max})}{\pi Q/Q_{max}}$ B. $M(Q)=\exp(-BQ^2)$，其中 $B=\log_e(10/Q_{max}^2)$ C. $M(Q)=1$ (Wright 和 Leadbetter, 1976)

光滑修正函数，在牺牲进一步的展宽前题下，这种波动可以被消除。几个引用的例子如图4-12所示。

### 4.3.4 多原子固体

多原子固体中的散射也能够用Debye方程来处理，但是现在必须考虑到这些涉及到不同的原子种类的项，如$\alpha,\beta$等等。这时我们必须考虑到局部结构因子$S_{\alpha\beta}(Q)$和部分双体相关函数$G_{\alpha\beta}(r)$。对一个含有$m$个原子种类的固体而言，有$m(m+1)/2$个独立的部分函数关系。

距始点原子$\alpha$距离$r$处的体积微元$d^3r$中$\beta$类型原子的数目为

$$J_{\alpha\beta}(r)=4\pi r^2\rho_{\alpha\beta}(r) \tag{4-15}$$

相对的密度也能用$\beta$类原子的平均密度来定义，$\rho_0(\beta)=n_\beta\rho_0$，其中$n_\beta$是$\beta$核子的原子百分数。于是，

$$g_{\alpha\beta}(r)=\rho_{\alpha\beta}(r)/n_\beta\rho_0 \tag{4-16}$$

部分简化径向相关函数是

$$G_{\alpha\beta}(r)=4\pi r\rho_0(g_{\alpha\beta}(r)-1)=4\pi r\left(\frac{\rho_{\alpha\beta}(r)}{n_\beta}-\rho_0\right) \tag{4-17}$$

方程式(4-11)现在成为

$$F_{\alpha\beta}(Q)=Q(S_{\alpha\beta}(Q)-1)=\int_0^\infty G_{\alpha\beta}(r)\sin(Qr)dr \tag{4-18a}$$

以及

$$G_{\alpha\beta}(r)=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty F_{\alpha\beta}(Q)\sin(rQ)dQ \tag{4-18b}$$

#### 4.3.4.1 总体分布函数和结构因子

部分分布函数和结构因子给出了每一原子种类的环境的详细的描述，信息内容等价于从单原子固体得到的$G(r)$或$S(Q)$。多原子固体的实验上的散射测量没有直接地给出部分 函数关系，测量得到的总的结构因子$S(Q)$是独立的双原子类型作用的加权和，如$\alpha\alpha,\beta\beta,\alpha\beta$等等。于是，对双原子固体来讲，

• p. 204 •

$$S(Q)=\sum_\alpha\sum_\beta W_{\alpha\beta}S_{\alpha\beta}(Q) \tag{4-19a}$$

其中$W_{\alpha\beta}$是加权因子，

$$W_{\alpha\beta}=\frac{n_\alpha n_\beta b_\alpha b_\beta}{\langle b^2\rangle} \tag{4-19b}$$

其中$b_\alpha,b_\beta$(或者对X射线来讲$f_\alpha,f_\beta$)分别是对原子核子$\alpha,\beta$的散射长度，并且

$$\langle b\rangle=n_\alpha b_\alpha+n_\beta b_\beta$$

总体结构因子被定义为

$$S(Q)=\frac{I_{\exp}(Q)-N\langle b^2\rangle}{N|\langle b\rangle|^2}+1 \tag{4-20}$$

此外，括号⟨⟩是指合成平均数，所以$\langle b^2\rangle = \sum_{a=1}^{m}(n_a b_a^2)$。从总体简化径向相关函数$S(Q)$，能够得到$G(r)$，为

$$G(r) = \sum_{\alpha}\sum_{\beta} W_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta}(r) \tag{4-21}$$

由于X射线散射和中子散射的加权因子不同，所以由X射线测量得到的$S(Q)$和$G(r)$将不同于用中子测量得到的。

### 4.3.5 部分结构因子的提取

对双原子固体而言，在三个部分求得的平均值导致测量结果信息容量的强烈减低，这将是很清楚的。某一部分上的峰趋向于同另一部分上的波谷重叠，以致于合成出来的相消干涉导致了平滑的总体函数，实际上潜在的部分函数关系是强烈振荡的。

而且，具有较小加权因子的部分被掩盖在强加权部分的振荡之下。对于最能提供信息的结构测量而言，如何从总体结构因子中提取部分结构因子以及从总体相关函数中提取部分相关函数显得极其重要。

除了一些简单固体如$SiO_2$这里能够检测外(Mozzi 和 Warren，1969)，还需要采用一些特殊的技术。我们考虑五种可能性。

#### 4.3.5.1 X射线散射、中子散射和电子散射结果的组合

对一个二元合金而言，如果三个实验能够用三种类型辐射来做，从而提供了三组$S(Q) = \sum_{\alpha}\sum_{\beta} W_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}(Q)$形式的方程，并且如果$W_{\alpha\beta}$值对三种测量是充分地有差别的，那么这三个方程可以解出三个未知的参数$S_{\alpha\alpha}$，$S_{\alpha\beta}$，$S_{\beta\beta}$。

首先提一下，原子散射因子与探测射线的特性有关。此外，尽管X射线和电子形状因子随原子序数$Z$的增大而单调地增加，然而中子散射长度$b$是由两种作用决定的——"势能散射"，它随$Z$的增大增加缓慢；以及共振散射，它是明显地无规则地振荡的。于是，就能够选择合适的系统，对这种系统而言，X射线和中子的加权因子$W_{\alpha\beta}$对不同类型的辐射是显著地不同的。

电子的形状因子与X射线的形状因子相比没有显著地差异，这对电子衍射作为第三种实验手段是非常有用的(除了X射线散射和中子散射以外)。对具有磁矩的元素(如Co)来讲，在合适的外部磁场作用下，它的磁矩被取向。极化中子的原子散射长度与原子的磁矩是否与中子自旋处于平行或逆平行有关，所以对含Co合金来讲，磁散射给出两个实验结果。Sadoc 和 Dixmier(1976年)用这种方法完成了非晶态$Co_4P$的经典研究，他们用X射线散射、极化中子散射和非极化中子散射的组合得到了合金的三个部分结构因子(图4-13)。

• p. 205 •

#### 4.3.5.2 具有同位素替代的中子散射

中子散射长度不仅从一个元素到另一个元素明显地变化，而且它们在同一元素的同位素之间也是变化的。例如，Ni有同位素，$b$值(单位$10^{-15}$m)从$-8.7$($^{62}$Ni)变化到14.4

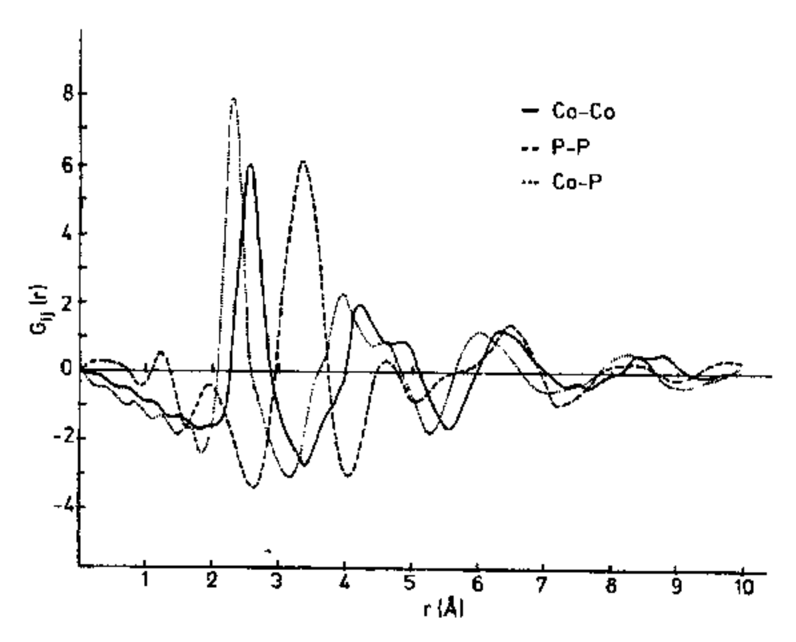



图 4-13　非晶态 $Co_{81}P_{19}$的局部结构因子 $G_{ij}(r)$ (Sadoc 和 Dixmier, 1976)

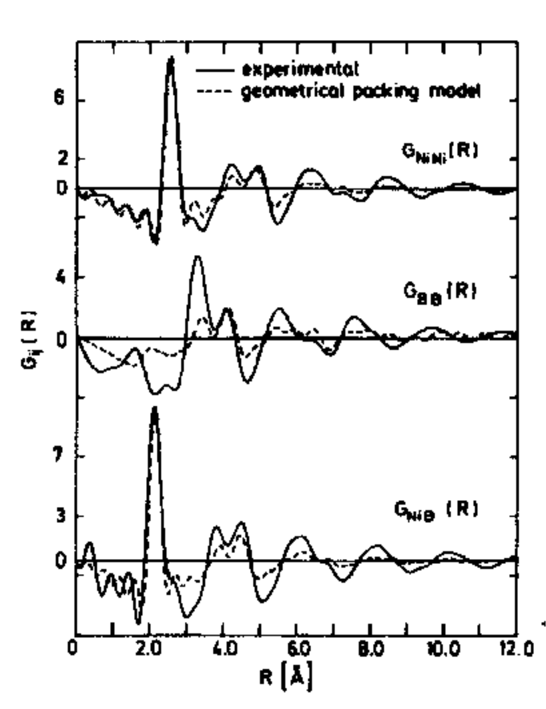



图 4-14　非晶态 $Ni_{81}B_{19}$的局部结构因子 $G_{ij}(r)$ (Lamparter 等人, 1982)

($^{58}Ni$)。于是二元合金中三种同位素混和物的三个实验允许从三组中子散射实验数据中提取部分结构因子。在另一基本测量中，Lamparter 等人利用$^{11}B$ 与$^{nat}Ni$，$^{62}Ni$ 的合金以及$^{62}Ni$和$^{60}Ni$ 的混合物(它给出相关散射长度为 0)，得到了非晶态 $Ni_{81}B_{19}$的部分结构因子。X 射线散射数据也要从较好的测量中挑选。结果显示在图 4-14 中。

• p. 206 •

#### 4.3.5.3 “差示”方法

对有两种以上原子的化合物而言，直接提取部分因子是不现实的。对三原子材料而言，需要六种独立的测量方法。然而，以得到某一被选择的原子的周围环境的信息的方式还是有可能使问题单一化，并增大测量的信息容量。这可以通过计算同种材料的两个样品的中子散射强度的差值来达到上述目的；这两个样品除了有一定的同位素 M 的浓度差之外，具有相同的物质。记下每一原子的规一化中子散射强度：

$$\frac{I(Q)}{N} = \sum_{\alpha} n_\alpha b_\alpha^2 + \sum_{\alpha,\beta} n_\alpha n_\beta b_\alpha b_\beta (S_{\alpha\beta}(Q) - 1) \tag{4-22}$$

右边第一项相当于与 $Q$ 无关的“自散射”项；第二项包括有涉及到 M 的项，例如 $b_M^2 n_M^2 (S_{MM}(Q)-1)$，以及涉及到除了 M 原子以外的原子对项。只有涉及到 $b_M$ 的项才受同位素替代

影响，所以（除了背景水平的差异之外）两次测量得到的两个强度之间的差异 $\Delta I(Q)$ 仅仅包括涉及到 M 和其它原子（包括 M）间交互作用的项，于是

$$\Delta I(Q) = \text{Const} + A(S_{\text{MM}}(Q) - 1) + B(S_{\text{M}\alpha}(Q) - 1) + \cdots \qquad (4\text{-}23)$$

其中，

$$A = n_{\text{M}}^2(b_{\text{M}}^2 - b_{\text{M}}'^2) \quad B = 2n_{\text{M}}n_{\alpha}(b_{\text{M}} - b'_{\text{M}})b_{\alpha}$$

其中 $b_{\text{M}}$ 和 $b'_{\text{M}}$ 分别是两个同位素的中子散射长度。这种技术由 Soper 等人于 1977 年首创用于熔融盐和水溶剂的研究，现已经适用于许多玻璃的研究（见第 4.7 节）。

#### 4.3.5.4 X 射线吸收光谱

相应于受约束的电子从原子核壳层到导带最小值以上的受激的状态的激发过程，每一种元素都有特征的吸收限。所涉及到的能量位于 X 射线区域，并且对每一种元素都是特殊的明确的。在能量 $E$ 状态时，当然在阈值能量 $E_0$ 以上，吸收系数显示了一系列的扩展到吸收限以上 1keV 的振荡。通过本底删除和适当的规一化以后，振荡部分的信号 $\chi(E)$，就是 X 射线吸收限精细结构（XAFS）包含有的关于受激原子周围环境的结构信息。

具体地讲，$\chi(E)$ 描述由受激原子辐射产生的光电子波和与之相邻原子的背反射产生的波二者之间的干涉。因而，它与 X 射线衍射、电子衍射和中子衍射的干涉函数具有重要的相似性，并提供了类似的结构信息。

用快电子激发后类似的效果将出现：涉及到来自核子激发的散射过程，高能量状态时的、与精细结构相关的锯齿形的峰出现在电子能量损耗谱中。例如，如果透射电子束可进行能量分析，这些跃迁就可以用电子显微镜观察到。

两种类型光谱中的精细结构可以根据吸收限附近区域中相关的尖锐振荡和扩展 X 射线吸收限精细结构的较平缓的振荡来粗略地区分。前者涉及到 $E - E_0 \approx 100\text{eV}$ 的低能量光电子的强烈散射，而后者的区域可以用一个简单的近似来处理（Sayers 等，1971）。

· p. 207 ·

记下用光电子波矢量的模 $k^2 = 2m_e(E - E_0)/\hbar^2$ 的形式表示的后者的近似，那么

$$\chi(k) = \frac{1}{k}\sum_j \frac{N_j}{R_j^2}|f_\pi(k)| \sin[2kR_j + \delta_j(k)] \cdot \exp(-2\sigma_j^2k^2)\exp(-2R_j/\Lambda(k)) \qquad (4\text{-}24)$$

与 X 射线或中子散射的相应的表达式（式(4-5)）相比，这个表达式显然是比较复杂的。然而，相似之处也显得更一目了然。$R_j$ 是从中心原子到第 $N_j$ 相邻原子壳层的距离。方程式(4-5)含有 $\sin QR_j$ 项，而方程式(4-24)有类似的项 $\sin 2kR_j$。因而每一个方程都意味着在 $R_j$ 处的 $r$-空间中的某个峰导致了相应地周期为 $2\pi/R_j$ 的 $Q$-空间或 $k$-空间的正弦波振荡。（在 X 射线吸收限精细结构中，相干波从中心粒子行进到相邻粒子并再返回 —— 波程差 $2R_j$。）式(4-24)所固有的复杂性涉及到相位移动项 $\delta_j(k)$、"Debye-Waller"项 $\exp(-2\sigma_j^2k^2)$（其中 $\sigma_j$ 对应于 $r$-空间分布的宽度），以及相应于由于非弹性过程带来的光电子波的振幅衰减的项 $\exp(-2R_j/\Lambda(k))$。$\Lambda$ 是平均自由程的量度。背散射因子 $|f_\pi(k)|$ 对应于 X 射线散射的 $f(Q)$ 项（$\pi$ 表示 180° 散射）。

在 X 射线散射或中子散射条件下，将式(4-24)从它的类 Debye 形式转换成包括双体分布函数 $P_{\alpha\beta}(r)$ 的形式就更可取：

$$\chi_\alpha^{(k)} = \sum_{\beta=1}^{\beta=n-1}\int dr\,\frac{P_{\alpha\beta}(r)}{kr^2|f_\pi(k)|}\sin[2kr+\delta(k)]\cdot\exp(-2r/\Lambda(k)) \tag{4-25}$$

这里，$\alpha$ 对应于受激的 $\alpha$ 类元素；$\beta$ 对应于相邻的其它原子核，包括相邻的 $\alpha$ 类原子。重点在于在三元合金中，$\chi_\alpha$ 涉及到有 $P_{\alpha\alpha}$,$P_{\alpha\beta}$,$P_{\alpha\gamma}$ 的项，而不包括不涉及到 $\alpha$ 的其它项。于是结构信息类似于用不同的方式从 $\alpha$ 类元素同位素替代的中子散射中得到的，或者类似于在 $\alpha$ 元素吸收限附近的 X 射线差示不规则散射的结果。

但是，其优越之处在于这种"特殊元素"技术相当普遍地应用，以致于中等原子序数元素能够用 X 射线吸收限技术来检测，小原子序数的元素可用 EELS 的方法来检测，而没有对有对照散射性能的同位素的需要。并且，倒易空间或 $k$-空间数据的高的最大值通常是可以得到的——一般地 $k_{max}=200nm^{-1}$相当于中子散射中 $Q_{max}=400nm^{-1}$。

然而，对无序材料而言有一个主要的不利之处。如果 $r$- 空间里的某个峰是宽的——当它们是对应于玻璃中第二或更高相邻原子，那么除了 $k\approx 40nm^{-1}$以下的区域以外 Debye-Waller项趋于0——这个区域也是对应于低能量光电子的强多重散射区域，并且简单散射理论不适用于这个区域。于是，扩展 X 射线吸收限精细结构光谱除了 $r$-空间的第一个峰之外提供了极少的信息，甚至对增宽特征是不灵敏的——峰肩或峰翅——那对应于倒易空间里较高频傅里叶函数分量。

•p. 208•

当然，这个问题的一个答案可能是分析含有高相邻相对关系信息的低能量区域。这种方法的困难在于没有转换实验数据从而直接地得到真实空间分布的方法。一种方法必须通过把实验结果数据同由尝试性结构算起求解得的低能 X 射线吸收限精细结构(XAFS)或电子能量损耗精细结构(EELS)的数据相比较起来进行。尽管用这种方法已经取得某种程度的成项——例如第5节中讨论的关于非晶态硅的论述——易于得到的信息容量是有限的。

#### 4.3.5.5 X 射线反常散射

元素的 X 射线光谱吸收限附近区域中，元素的原子散射因子 $f$ 是与能量有关的。用它的实数部分($f_1$)和虚数部分($f_2$)的形式表示 $f$:$f=f_0+f_1+if_2$。这里，$f_0$表示除了涉及到吸收的过程外其它所有过程对散射因子的贡献作用。

虚数(吸收)部分表示了通过吸收随区域随能量增长时阶梯函数的变化；而 $f_1$ 在能量低于吸收限以下是很小且是负的，在吸收限位置处有一个极小值，然后在吸收限以上逐步地增加。通过对吸收限两边两个入射的 X 射线散射的测量，最好用可调谐的 X 射线同步回旋加速源，正如采用同位素替代技术那样，$f_1$ 的值是显著地有差异的，两个散射曲线相减就提供了元素的特殊信息。于是，$\Delta I(Q)$ 可以用与式(4-23)类似的方程式来表示，Ludwig 等人于1987年给出了方程中的加权因子。原则上讲，进一步测量可以在材料中其它元素的吸收限进行。

$f_1$ 值的变化量为大约 20%，但是，由于无序和系统误差的组合作用，在二元合金中得到部分因子的较好分离被认为是相当困难的。况且，X 射线的波长是由吸收限位置所决定的，吸收限随原子序数 $Z$ 的增大而增大，所以为了得到相当大 $Q$ 值范围的 X 射线散射，在研究中的元素应该有大的原子序数。另一方面，没有任何问题与低 $Q$ 界限有关联，正是它限制了 X 射线吸收限精细结构数据(XAFS data)的使用价值。

Fuoss 等人于1988年完成了关于 Ge-Se 合金结构的最早的测量，最近的文献包括 de Lima 等人1988年对非晶态 $Ni_{12}Zr$ 的研究。

### 4.3.6 振动分光学

上述考虑的静态结构性能提供了非晶态固体性能的一种观点。动态性能（对应于固体处于受激发状态）不仅提供了有关静态结构的另外一些信息，也增加了新的信息。

材料振动性能的最简单描述可用状态函数的振动密度 $g(\omega)$ 来表示；频率在 $\omega + d\omega$ 间振动模的数量。这个数值不能直接地测量出来，但实验方法提供了与 $g(\omega)$ 有关的信息。然而，对非晶态固体而言，与晶体相比较，这种转换决不是没有误差的。非晶态固体中周期性的缺乏有重要影响作用，以致于适用于晶体的（晶体）动量选择原则不再严格地有效。晶体中的红外吸收过程取决于能量和动量守恒原则：$E(\boldsymbol{k}_0)=E(\boldsymbol{q})$，$\boldsymbol{k}_0=\boldsymbol{q}$，其中 $\boldsymbol{k}_0$和 $\boldsymbol{q}$ 分别是入射光电子和产生的声子的波矢量，选择原则限制了光电子和声子的偶极矩转换的模式。对各向同性的固体而言，$k=|\boldsymbol{k}|=2\pi/\lambda$，所以对 $\lambda\approx 10\mu m$ 的红外线影响作用，在布里渊区域边界区，事实上 $k=0$，因而红外光谱能分辨出 $k=0$ 时 $g(\omega)$ 模的子集。在不具有可分辨单元晶胞的非晶态固体中，$k$就成为非常弱的量子数，以致于 $g(\omega)$ 中所有模式成为潜在的光学活性。同样的叙述也适用于拉曼作用（尽管它现在是极化度变化，而不是提供了选择原则的偶极矩）。

·p. 209·

类似于振动量子能量的热中子也能非弹性地被散射，伴随着一个或多个声子的产生或毁灭。于是，上述讨论的静态结构因子用一种完善的处理方法被动态结构因子 $S(Q,\omega)$ 所取代。某种原子核，特别是 $H$，具有一个自旋 $I$，同时由于中子散射涉及到复合核子（中子 + 核子）的性能，且具有自旋为 $I+1/2$ 或 $I-1/2$，两种状态有不同的散射长度，以致于来自于这些核子的散射仅仅是部分地相干的。$H$ 有特别大的非相干截面，且由于非相干散射涉及到散射波强度的增加，散射强度可以用大量的基本上独立振动原子来表示。于是这些过程中散射中子的能量获得（或失去）完全与 $g(\omega)$ 有关，例如：

$$S(Q,\omega)=g(\omega)f_N(Q,\omega)$$

其中，

$$f_N(Q,\omega)=\sum_i \frac{b_i^2}{M_i}\langle u_i^2(\omega)\rangle \exp\left[-2W_i(Q)\right] \tag{4-26}$$

这里，$b_i$ 和 $M_i$ 分别是第 $i$ 个核子的非相干散射长度和质量；$\langle u_i^2(\omega)\rangle$ 是第 $i$ 个原子在 $\omega$ 附近的声子模上求得的平均平方位移值，以及 $W_i(Q)=Q^2\langle u_i^2\rangle/6$ 是 Debye-Waller 因子。

任何材料的中子非相干散射数据都是有价值的，这是因为，就 $g(\omega)$ 而言，实验上测得的光谱与之相似存在的少数问题与转换形式（比如从拉曼数据到 $g(\omega)$）有关。

从拉曼光谱和红外光谱中得到的实验结果的数据在非晶态固体的结构研究方面有很大价值。建立在对称性基础上的选择原则仍然起作用，所以，举个例子讲，当处在分子状态时，总的对称性振动不会引起偶极矩的变化，但会导致极化性能的变化；一般来讲，这种振动是红外非活性的，而对拉曼光谱是活性的。因而这是有价值的信息。其次，高频振动的键，至少与局部结构单元中原子的运动有关联，与晶体相比，仅仅是轻微地移动和增宽，它对区分非晶态材料如 $GeO_2$中四面体配位和八面体配位是没有价值的。

·p.210·

对非晶态固体而言问题在于,在一些材料中,如非晶态半导体,观察到的红外或拉曼光谱事实上是模拟 $g(\omega)$;而对许多氧化物玻璃,特别是硼酸盐和磷酸盐玻璃,观察到的尖锐带是不太可能提供任何 $g(\omega)$ 的直接表示的。

在玻璃如 $SiO_2$或者非晶态半导体如非晶态 Si 中,四面体方式键合的原子大范围地内连而没有任何简单的周期性。组成群体的原子的振动现在就与所有其它原子的相关相有关,最邻近原子是最重要的。由于不存在单元晶胞,相邻单元晶胞中相同原子间意义明确的相位差的概念是不适用的,并且独立的类似平面波的振动状态不再存在。所以严格地讲,模是所有其它模的混合。我们仍然能够要选择原则起作用,但严格地讲,现在选择原则已经遍及宏观样品中原子的总数目。Shuker 和 Gammon(1970年)、Galeener 和 Sen(1978年)以及其它人已经获得了一定的进展,但是确切的定量处理关系与相关大模型性能的计算有关。

#### 4.3.7 高分辨率透射电子显微镜技术(HRTEM)

高分辨率透射电子显微镜技术从根本上不同于前面讨论的衍射技术。X 射线、中子或电子衍射涉及到相邻原子间散射的波之间由于相位和振幅的差异面形成的干涉:结构信息用散射波强度的角分布来传递,且相位信息不存在于最终的信号里,所以信息容量大大地降低了。HRTEM 图像是根据样品原子的电子散射的结果,且振幅和相位信息被保存下来,即使有一些由于电子光学而带来的值得注意的失真。

对一些非常薄的样品,入射到样品上的电子波被散射很弱,并且透射电子束的波函数能够用某一形式来表示,在这个形式中,它的振幅几乎不变,面具有一定量的相位移动,位移量与样品在垂直于入射电子波矢量的平面上的投影成比例。这与被投射样品的电子密度有关,所以透射波可以被当作被投射样品的电子密度的二维映像。于是,光学上可靠的电子显微镜提供了原子间距尺度的电子密度的放大图像,假如这种相位差异图能按比例转换成图中的强度或衬度差异的话。这可以在"相衬"映射图中得到,这种相衬映射利用了映射电子光学导致的相位变化,类似于相位光学显微镜技术的方式。微晶样品可以描述成一系列点阵平面,在这些点阵平面中适宜的布拉格取向的微晶在垂直于电子束方向 $z$ 的平面上产生了周期为 $d_{hkl}$ 的散射电子波相位的周期性振荡。这种相位光栅可以转换成与最后相衬映像中的放大的周期性振荡。

这种结构信息和那种来自于散射强度的角分布的结构信息间的一个主要的区别在于所涉及到的平均值。在 X 射线测量中,散射信息是对于大约$10^{20}$个始点原子的原子间矢量总和的体现。在透射电子显微镜技术的映射图像中,与样品局部区域有关的结构信息被保持在图像相应的局部区域中。因此,边长4nm 的立方体微晶含有平均超过$10^4$个原子。此外,图像是三维物体的二维体现,而不是像在电子衍射中的一维图像。

·p.211·

实际上,结构信息的完全传递是不能实现的,通用的高分辨率图像是样品的电子密度大大衰变的图像。问题来自于电子光学成像系统的像差,以及来自于与整理从超过样品厚度(≈4nm)的物质得来的原子密度投影的信息有关的困难。显微镜物镜方面的像差限制了对光轴而言以 $\theta$ 角散射的波的精确成像,光轴位于相衬有效的"窗口"中。尤其是,一个

所谓的“衬度转换函数”$T(Q)$ 可以用 $\theta$ 和包括仪器响应函数效应的 $Q$ 来被定义。这个函数可以是正的或是负的(意味着衬度反转),并且好的成像效果对应于某个 $Q$ 值范围,在这个范围内 $T(Q)$ 有相对较大的恒定的值(见图4-15)。对应于 $Q$ 值在5—30nm$^{-1}$范围内以及晶面间距为约1—0.2nm的点阵平面的布拉格数射,现代化的高分辨率电子显微镜的 $T(Q)$ 在中等的 $\theta$ 角时是较大的。对比这个还要大的 $Q$ 值而言,衬度转换函数趋近于0(因而伴随零信息传输),且进一步成为振荡的,这就确定了有效的分辨率界限。束集(射束会聚)、色差、非相干性等的影响也限定了分辨率为约0.15nm。

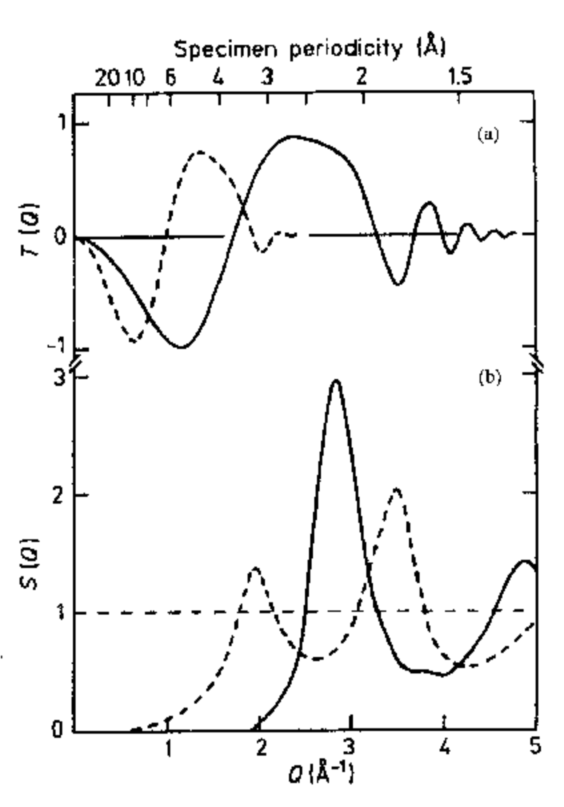


图4-15 (a)通常散焦值为$\sqrt{3}$时,100kV显微镜(虚线)和500kV显微镜(实线)得到的反差转换函数 $T(Q)$;(b)来自中子散射数据的非晶态 $Pd_4Si$ 的结构因子(实线)和用X射线数据得到的关于非晶态Ge的结构因子(虚线)(Gaskell等,1979)

上述的影响意味着高分辨率透射电子显微镜技术成像仅仅是具体的样品位能和电子密度的部分重显,而且,在许多情况下是“胡乱”的重显。就相干函数 $i(Q)$ 而论,对非晶态半导体而言,高分辨率图像含有信息局限于 $i(Q)$ 函数的第一个峰;并且对晶面间距d较小的非晶态金属而言,只有最好的显微镜才具有扩展到第一个峰的分辨率。借助高分辨率电子显微镜,对具有相对较大的d-间距的大多数非晶态固体而言,问题将不再是困难的。然而,由于忽略了所操作的100keV显微镜的像差的影响或者超出了它们的分辨率界限,文献中大量以往的论文需要留心地去处理。

·p. 212·

投射作用影响的结果第二个问题产生了。由于紧接样品后的电子的波函数是超过样品厚度的样品位能的投影图,因而从那些看起来似乎是在同一投影距离的原子中区别出最相邻的原子,这显然是不可能的;而实际上那些原子位于薄片的最上面的晶面上和最下面的晶面上,相互间在z方向上分开约4nm。并且,产生相干布拉格衍射的有序区域不可能比2nm尺寸大,以致于至少有同样多的、也是有序的、但非布拉格取向的材料对图像提供了信息,或者是来自于无序的基质。于是,非布拉格取向的材料提供了干扰大大降低了图像的意义。

实际上,由于非弹性散射还有第三个问题。非弹性散射在低散射角时尤为显著,并且掩盖在相干的散射电子强度中,于是进一步降低了图像的意义。

由于这些问题,高分辨率透射电子显微镜技术被认为是仅仅有限地应用于建立非晶态固体的短程结构。但是,当这种技术被用于补充衍射研究时,得到的信息涉及到1—2nm范围内的中程结构,面在这个范围内衍射方法相对而言是无能为力的,认识到这一点也是

重要的。HRTEM 应用的例子将在第4.5节中讨论。

### 4.3.8 核磁共振(NMR)

在一个强磁场 $H_0$作用下，核自旋状态的简并被取消了[塞曼(Zeeman)交互作用]。对自旋方式为 $I$ 的核来讲，能级间的差别可表示为

$$E(m) = \gamma hmH_0 \tag{4-27}$$

其中，$\gamma$ 是核的磁旋比特性，$m$ 是磁量子数。激发辐射的施加导致了磁量子数差别 $\Delta m=\pm 1$的状态间的跃迁，这种跃迁发生的频率通过 $\gamma$ 而与受激发的核有关。因而，核磁共振(NMR)是一种特殊元素结构技术。

对核的局部环境的敏感性来自于核附近的电子，由于电子的运动产生了小磁场，与 $\boldsymbol{H}_0$矢量地相加，因而改变了核的局部磁场。核也可以被认为是外部磁场被原子的电子分布部分地屏蔽，这种电子分布本身又是由相邻原子间的相互键合作用所决定的。由于电子分布一般来讲是非球形的，因而这种相互作用与取向有关，用屏蔽张量 $\sigma$ 来表示，各向同性的组分用张量"追踪"来表示：

$$\sigma_i=1/3Tr(\sigma)=1/3(\sigma_{11}+\sigma_{22}+\sigma_{33}) \tag{4-28}$$

对单晶而言，这种化学位移相互作用的各向异性使塞曼(Zeeman)频率变成一系列新的频率，具体数据由局部格点对称性所决定的。于是对处于一个轴向对称格点中的核可以观察到两种频率，对有正交对称性的可以观察到三种频率。因而，核磁共振对令人感兴趣的研究核局部环境的对称性是很敏感的。对多晶样品和非晶态固体而言，它们中的局部对称轴是无序地取向的，所得到的核磁共振(NMR)光谱图是所有频率的总和，表示化学位移的共振频率范围(对核自旋 $I\geqslant 1$而言，还包括其它相互作用——核偶极-偶极相互作用和核四极相互作用)。所以结果是宽范围图谱，结构信息隐含在分布线形中。这些宽范围的图谱的整理已经证实了碱硼酸盐玻璃中确定的不同的硼氧组分依赖关系(见第4.7.4.1节)。

·p. 213·

在液体中，转动发生在某个时间量程上比核磁共振(NMR)频率的特征时间量程要快，各向异性的相互作用最终得到平均值，产生了非常窄的峰，对应于与化学相互作用的各向同性部分 $\sigma_i$ 有关系的频率。对于固体，通过以与峰宽相同数级(几 kHz)的频率 $\omega_r$与 $\boldsymbol{H}_0$矢量方向成 $\theta$ 角而旋转样品，类似的结果也能够得到。这导致各向异性相互作用要乘以一项$3\cos^2\theta-1$，这一项等于0时，$\theta=\cos^{-1}(3^{-1/2})=54.74°$，$\theta$ 称为"幻角"。

·p. 214·

"幻角"旋转作用导致了宽的"粉末"共振，如图4-16(b)所示的对应于 $Na_2Si_2O_5$中的 $^{29}Si$，衰减到一个与 $\sigma_i$ 有关的一个隐晦的频率和各种相互作用中与随时间变化有关的项的自旋边带。真实的共振，在图4-16(c)中$97\times10^{-6}$附近，是与旋转速度无关的，自旋边带却不是这样的。在一些良好的化合物中，谱线是非常窄的，这与频率分裂有关，而频率分裂与受激原子周围不同的键合排列有关，所以能被进行定量地分析(见第4.7.2节和 Kirkpatrick 等人在1986年撰写的一篇优秀的论文)。

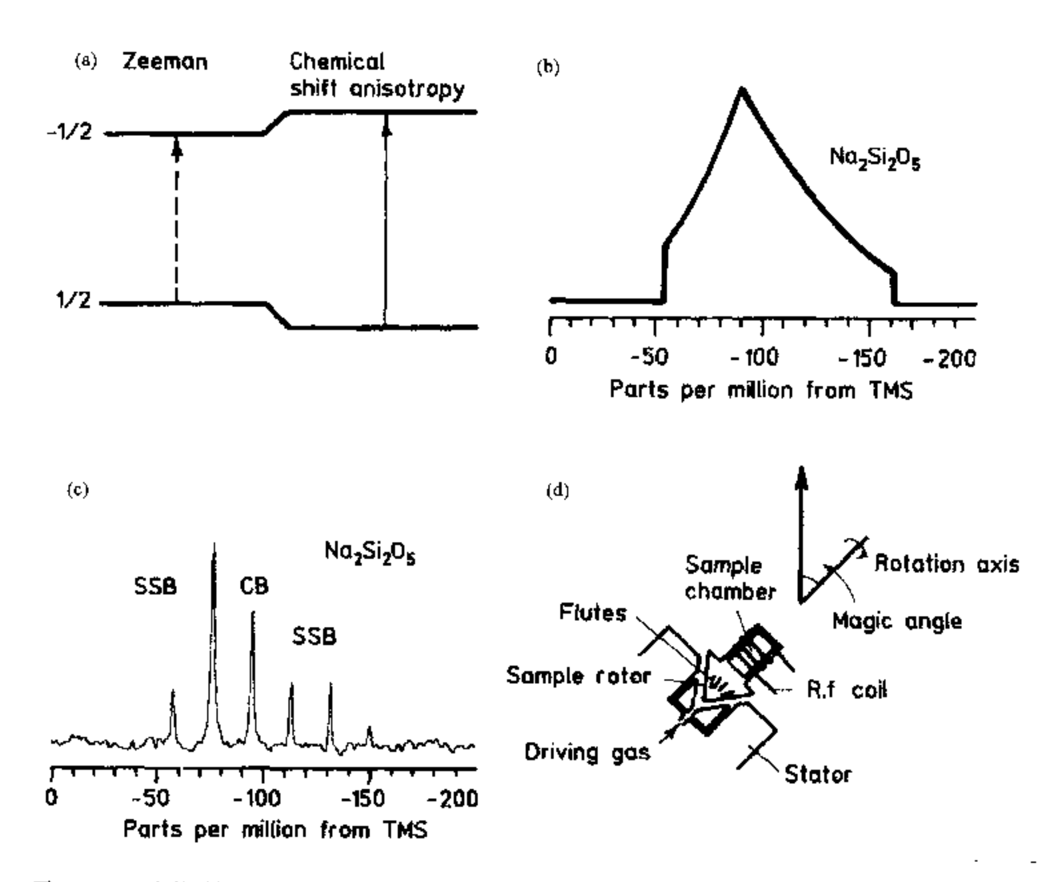



图4-16 (a)在外磁场 $H_0$作用下自旋状态为 $I=1/2$的核如$^{29}Si$ 的能级，表明了核的塞曼分裂和化学位移各向异性的影响；(b)由于各向异性的化学屏蔽作用而造成 $Na_2Si_2O_5$展宽的"粉末状"线，这是用四甲基硅烷(TMS)引起相应的百万分之几的化学位移而测量得到的；(c)$Na_2Si_2O_5$的幻角自旋核磁共振图(MASNMR spectrum)证明了图谱在约$97\times10^{-6}$的共振峰(CB)和自旋边带部分(SSB)的分裂；(d)幻角自旋(示意图)(Oldfield 和 Kirkpatrick，1985)

## 4.4 模型化技术

在这一部分，提供了关于非晶态材料原子模型的制作、改进和检验方面的计算方法的简洁的叙述。参考本著作将有能力指导读者对重要的计算"实验"的理解，更详细的方面将在第4.5—4.7节中出现。本课题简单地分成三个部分——模型的构造、改进和确认。

### 4.4.1 非晶态固体原子模型的构造

当结构概念在计算机上被转换成一系列原子的坐标后，也许模型化过程中最困难的部分，当然也是最冗长的部分就完成了。理论上讲，形成的模型也可以在计算机中储存，但由于模型越来越复杂，系统包含有一些人为控制的形式，要么实际上通过物理模型，要么隐含地通过构造规则系统。

起初，我们怀疑对原子模型的需要。毕竟，大多数结构信息提供了超过$10^{20}$个或更多个原子核的一维平均值，并且也可能超出了一些原子种类的周围介质的范围。利用呈原子的无限聚集体状的模型并采用近似法与这些数据相吻合，那么我们将得到什么呢？

对这个问题存在着若干种答案。首先，例如，一旦一个三维模型已经被构造并与X射线数据相符合，那么就有可能用这种坐标来计算其它性能——弹性模量、振动光谱、光学性能，这些信息不包含在X射线数据中，并且用其它方法这些信息将是难于计算得到或是不可能计算得到的。

其次，参照一个原子模型，比较两种或更多不同类型实验结果中包含的信息，以致于这个模型能够被调整与两套数据相符合，这显得是有可能的。用这种方法增加了一定量的结构信息。

也许，最重要的因素在于一个三维原子模型承认了引入模型中的一系列相当复杂的堆积和连通性的约束，这些约束用其它方法是难于系统地阐述或是不可能明确地表达出来的。原子不可能占据空间同一个区域的这一事实产生了约束，涉及到那些不容易分析地来表达的原则。空间填充无序结构采用了以拓扑结构表达出来的堆积规则，而不是以几何结构来表达的堆积规则，并且伦移群体描述了连接性而不是空间群体对称性，如 Rivier 和 Lissowski(1982)、Rivier(1983)所指出的那样。同样地，定向键合系统中的连接性关系特别是$n$节环的个别部分的构造，能够被结合进原子模型中，但是近邻关系除外，否则就显得很不适用了。

·p. 215·

最后，在某种意义上，用计算机巧妙处理原子，接近于通常采用来决定特殊结构的过程，这是有意义的。

4.4.1.1 *物理模型*

在这个课题研究的早期，几乎每一个模型都是手工组合成的。著名的前辈有 Bernal (1964)、Scott(1960)和 Finney(1970)。对于网络结构玻璃，或许最有影响力的无序模型是 Bell 和 Dean1972年提出的关于$SiO_2$的"球和棍"模型，尽管 Evans 和 King1966年关于$SiO_2$模型的论文是在此之前的。用计量学建立坐标，那么就可用数字计算法来计算性能。型式类似的模型被建立——著名的有 Polk1970年提出的非晶态四面体结构半导体的模型，以及 Mosseri 和 Dixmier1981年提出的非晶态 Si:H 的模型。

在以后的研究中，计算机算法系统在较早期就介入了，物理模型被用来建立非晶态 Ge 的多重四面体结构模型中的拓扑结构，以及用来证明非晶态过渡金属-准金属合金(TM-m 合金)模型中的密集堆积方式，那么详细的坐标就可以从物理模型的拓扑结构来计算。关于这些非晶态合金的由 Dubois 等人(1985)建立的畴模型也是从物理模型着手的。直到最近，关于一些复杂物质的结构似乎是不可能有其它的代替方法，但是现在分子图解方法的出现提供了真正的进展可能性。

许多手工建立的物理模型是不超过几百个原子的聚集体，以致于大部分位于表面附近。在随后的计算中撇开考虑受约束表面原子方面的问题不论，近表面的原子具有组成内部原子所没有的另外的自由度。Finney(1977)已经评述了"嵌入"式聚集体模型方面的问题。选择之一就是构造具有周期性边界条件的模型。手工建立的具有周期性边界条件的无序模型的一个杰出的例子是由 Henderson(1974)构造的61个原子组成的组织，以及近来由 Guttmman 和 Rahman(1988)建立的模型。尽管周期性模型通常是用 Monte Carlo 规则系统和分子动力学规则系统，具有周期性边界的物理模型仍然是杰出的。

## 4.4.2 分子动力学

本课题自从 Alder 和 Wainwright(1959)开创之日起已经取得了某些方面的进展。特别是,这种方法涉及到在周期性立体盒子中起始结构的构造——原子的无序群或一种晶体结构。使原子能够在假设的势能函数作用下移动,牛顿的运动方程在$10^{-14}$—$10^{-15}$s 时间内得到求解(例如,参考 Soules,1990)。近来一个典型的例子是 Vashishta 等(1989b)关于非晶态 $GeSe_2$的研究,在研究过程中,作者们假设了一个有效的双体电势,它涉及到库仑项、电荷-偶极子相互作用以及空间排斥。在边长2.75nm 的立方体盒子中648个原子的运动以时间间隔 $\Delta t=5\times10^{-15}$s 接连发生,从而调整到保证与实验密度一致。这个系统达到平衡,在1100K 时需时$3\times10^4\Delta t$,性能在其后的$3.6\times10^3\Delta t$ 时间上求平均值,从而提供了液态 $GeSe_2$结构性能。玻璃通过以超过$3\times10^4$步(对应于淬火速率$5\times10^{12}$K·s$^{-1}$)逐步降低粒子速度来达到对应于 $T<T_g$ 时的值;热能化约(3—4)$\times10^3\Delta t$ 后性能可再次重测。静态结构性能如部分双体分布函数[图4-17(a)]、动态性能以及结构因子[图4-19(a)]可以计算得到。

·p.216·

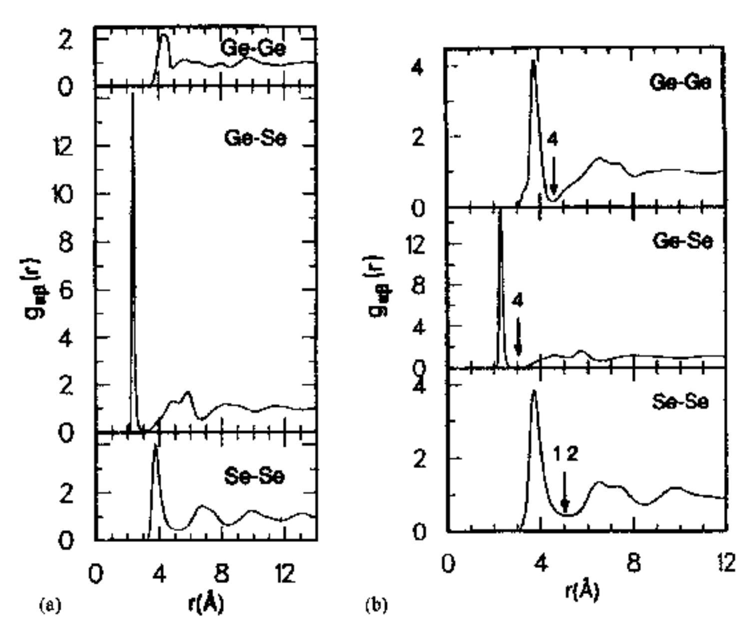



图4-17 对非晶态 $GeSe_2$在300K 的部分双体相关函数 $g_{\alpha\beta}(r)$的两种模拟法。(a)双体势能;(b)包括三体项的势能,配位数也标明了出来(Vashishta 等人,1989b;Vashishta 等人,1989a)

Stillinger 和 Weber(1983,1985)已经报道了研究原始排列结构附近势能的最小值的另一种方法。运用最急剧下降规则系统,在任意温度由分子动力学形成的结构是能量极小值化的,并且在接近势能最小值上初始构造的合成映象产生了对所有结构特征的显著放大,见图4-18(a,b)。撇开构造已经能够消除高能不稳定局部键合排列这种显面易见的解释而论,Stillinger 和 Weber 指出,不同温度的液体,分子动力学构造的映像产生了一个相对小区域的基本的(与温度无关的)"固有结构"。也就是说,简单液体的双体相关函数的随温度变化包括了偏离势能极小值的"振动"位移的变化,而不是对应于势能最小值的其它群体从构造空间的一个区域到另一区域的实际移动的变化。

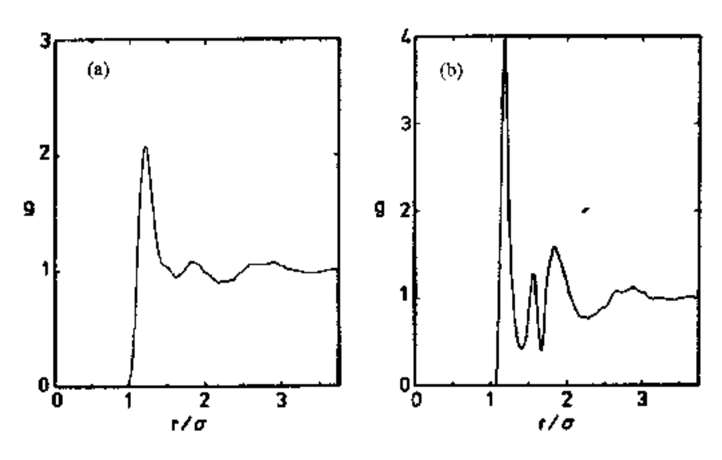



图4-18 (a)在对比温度 $T^*=k_BT/\varepsilon=0.0817$时用液态 Si 的分子动力学模型得到的双体相关函数 $g$,其中 $\varepsilon$ 是与内聚能成正比的;(b)当考虑到 $T^*=0.0677$时的液体形态,从而确定一个能量极小值后得到的相应函数就是液态 Si 的"固有"的双体相关函数。在 $T^*=0.1492$时液体较高温度时的结构衰减为本质上相似的形态(Stillinger 和 Weber,1985)

·p. 217·

这种方法,涉及到势能映像和在对应于不同势能极小值的局部构造上求得的平均值,已经被 Hafner 及其合作者应用,并在模拟金属玻璃方面起了作用(例如,Hafner,1988年)。

### 4.4.3 势能函数

如果给出足够的势能函数,分子动力学模型化过程就能提供关于包含于熔体冷却过程中结构形成和转变的复杂性的一个完整充分的描述。许多分于动力学计算——尤其是早期的计算——必定用简化的势能。Woodcock 等(1976)使用 Bron-Mayer-Huggins 势能:

$$\Phi_{\alpha\beta}(r)=\frac{z_\alpha z_\beta e^2}{r}+\left(1+\frac{z_\alpha}{n_\alpha}+\frac{z_\beta}{n_\beta}\right)b\cdot\exp\left[\frac{(\sigma_\alpha+\sigma_\beta-r_{ab})}{\rho}\right] \tag{4-29}$$

其中,$z_\alpha$ 是元素 $\alpha$ 的一个原子上的电荷,$n$ 是最外层电子数,$\sigma$ 是离子半径的距离参数特征,$b$ 和 $\rho$ 是常数。于是函数由库仑项(第一项)和斥力(硬球)项组成。BMH 势能已经广泛地应用于分子动力学模拟具有长程库仑项的共价固体,长程库仑项用 Ewald 方法相加而得。

对非晶态半导体,由 Stillinger 和 Weber(1985)提出的一个势能已经证明是通用的。这由双体项和三体项混合组成:

$$\Phi(1,\cdots,N)=\sum_i V_1(i)+\sum_{i<j}V_2(i,j)+\sum_{i<j<k}V_3(i,j,k)+\cdots+V_n(1,\cdots,N) \tag{4-30}$$

其中 $i$ 是 $N$ 个具体的原子中某个原子的符号。

忽略了单一粒子势能项 $V_1(r)$,相互作用可以用双体函数 $V_2(r)$和三体函数 $V_3(r)$来表示。

对于 Si,Stillinger 和 Weber 用下式引入函数 $V_2(r)$和 $V_3(r)$:

$$\left.\begin{aligned}V_2(r)&=\varepsilon A(Br^{-p}-r^{-q})\cdot\exp[(r-a)^{-1}]\quad r<a\\V_2(r)&=0\quad r>a\end{aligned}\right\} \tag{4-31}$$

其中，$\varepsilon$ 是一个能量单元，$a$ 是截止半径，$r$ 是衰减半径。

$$V(r_i,r_j,r_k)=\varepsilon[h(r_{ij},r_{ik},\theta_{jik})+h(r_{ji},r_{jk},\theta_{ijk})+h(r_{ki},r_{kj},\theta_{ikj})] \tag{4-32}$$

这里，$\theta_{jik}$是在 $i$ 处，$r_j$ 与 $r_k$ 间的夹角；$h$ 用下式表示：

$$h(r_{ij},r_{ik},\theta_{jik})=\lambda\exp[\gamma(r_{ij}-a)^{-1}+\gamma(r_{ik}-a)^{-1}](\cos\theta_{jik}+1/3)^2 \tag{4-33}$$

上式适用于 $r_{ij},r_{ik}<a$，否则 $h=0$。

在共价系统模型化过程中引入三体项的作用是显著的。非晶态元素半导体，氧化物和硫族化物的大多数模型化是不现实的，这是因为畸变比实验结果要大很多：键角分布通常是大范围的，这是因为大部分原子具有料想不到的化合价和环的尺寸。图4-17(b)和图4-19(b)证实了非晶态 $GeSe_2$在计算上的和实验上的静态结构因子之间改善了的一致性，这是由 Vashishta 等人利用 Stillinger-Weber 类型的三体项与 Vashishta 等人(1989)的对偶函数相比较而得到的。

·p. 218·

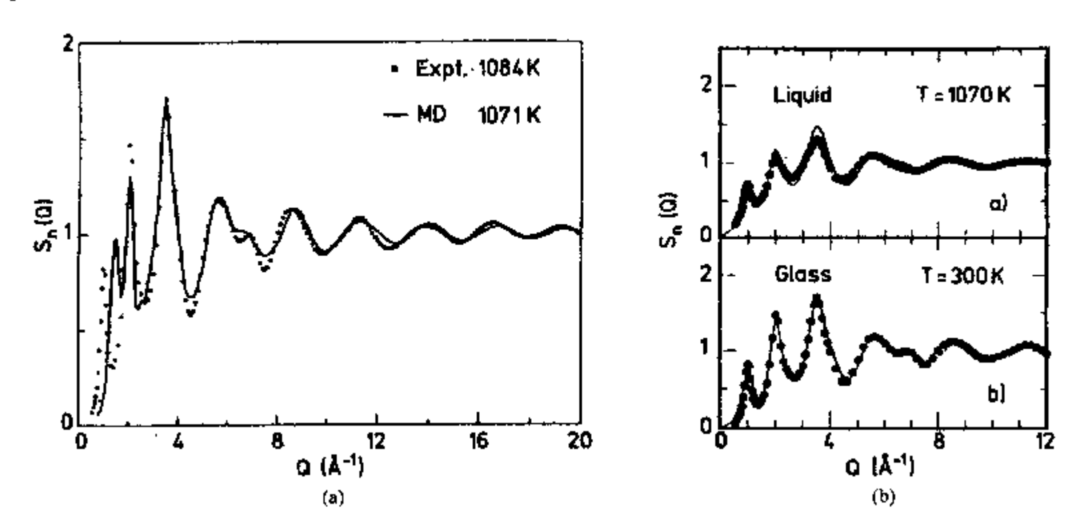



图4-19 实验得到的和计算得到的非晶态 $GeSe_2$的总的中子结构因子 $S(Q)$的比较。计算得到的数据是利用(a)双体势能函数和(b)包括有三体关系的 Stillinger-Weber 函数而得到的(Vashishta 等人，1989a，b)

对于非晶态金属，最简单的势能函数是 Lennard-Jones 函数：

$$\Phi=\sum_{i=1}^{N}\phi_i \quad \phi_i=4\varepsilon_{ij}\sum_j(R_{ij}^{12}-R_{ij}^{6}) \tag{4-34}$$

其中，$\phi_i$ 是第 $i$ 个原子的势能，$R_{ij}$是衰减间距；$R_{ij}=2^{-1/6}R_{ij}^0/r_{ij}$，其中，$R_{ij}^0$是平衡态时的核间距；$r_{ij}$是原子 $i$ 和 $j$ 之间的实际间距。

在对金属合金研究的一系列扩展中，Hafner 已经在伪势能基础上计算了原子间作用力，参见 Hafner 的文献(1980，1986)。

适用于元素半导体和氧化物的能量极小值化技术常常假设一个 Keating 势能(Keating，1960)，它在计算上比化合价势能更简单。这个势能由键伸长项和键弯曲项组成：

$$\Phi=V_s+V_b$$

$$V_s=\frac{3\alpha}{16r_0^2}\sum_{ij}(r_{ij}^2-r_0^2)^2$$

$$V_b=\frac{3\beta}{8r_0^2}\sum_{i,j>k}(\boldsymbol{r}_{ij}\cdot\boldsymbol{r}_{ik}-r_0^2\cos\theta_0)^2 \tag{4-35}$$

其中，$\alpha$ 和 $\beta$ 分别是伸长力常数和弯曲力常数，$r_0$和 $r_{ij}$分别是平衡态时和实际情况下原子 $i$ 和 $j$ 之间的原子核间距，$\theta_0$是平衡态时在 $i$ 处 $r_j$ 和 $r_k$ 间的夹角。Lapiccirella 等于1984年已经引入了一个更高级的形式：化合价力场——Lipson-Warshel 势能(PE)函数，用于非晶态 Si 和 Ge 的结构和性能的计算(Tomassini 等，1987)。

·p. 219·

利用经验的势能函数的分子动力学模型化方法有上述提到的缺点。排除这个难点的方法已经由 Car 和 Parrinello 及其合作者提出并运用。在这个方法中，原子间的势能是由可以用精确的密度函数技术计算的电子基态系统而来的。尤其是，原子的一套座标和占有状态的电子波函数二者被认为是动态变化的，由电子和原子核的运动方程所决定。随着温度降低时，极小值能量状态通过持续"运动"而得到，与 Kirkpatrick 等人(1983)提出的"模拟退火"理论相比较(用 Monte Carlo 系统)，这一过程被描述为"动态模拟退火"过程。

这种方法实际上是参数不受约束的，所以这些从头开始的计算能够描述非晶态材料的"真实的"结构，仅仅给出材料中原子的电学性能。在非晶态 Si 和 C 方面的应用将在第4.5节中讨论。

### 4.4.4 能量极小化作用

用手工或用不同计算机算法系统构造的模型都缺乏真实感，这是因为键是变形的、断开的、或者配位数与事实不符合。通过计算势能——本质上是结构的弹性形变能量——以及梯度变化，原子可以在一定方向上运动从面使能量极小值化。相对少数量的几次反复之后，模型建立在构造空间局部区域中的势能极小值状态上，与起始结构相对应；模型显得是随意的，蕴涵了几何结构有序成分的增加。拓扑结构调整的范围与具体的规则系统有关。

这种方法包含一定量极小值化规则系统。一个通用的简易方法是急剧梯度法，它包括每一个原子的能量和力的计算。那么，每一个原子被移动与力成正比的一段距离或到一个计算的极小能量的位置(Steinhardt 等，1974)。其它方法是所谓的"共轭梯度"法，这种方法试图通过研究每一次正交叠代而在构造空间找到极小值。

类似于 Monte Carlo 计算，势能函数及其派生物对于计算是相当简单的，借助于 Keating 势能函数，这种方法在计算上是粗劣的。硅和碳化合物各自不同的精确的势能数据已经产生，只不过在处理上有一定程度的困难。

### 4.4.5 Monte Carlo 计算

·p. 220·

用不同的 Metropolis Monte Carlo 方法也能产生模型并对它进行修正。一个原始的本质上随机的起始结构被选择，通常具有周期性边界条件。无序地挑选一个原子并给定一个无序选定的位移，系统的这个状态，以能量或者以对实验变量的变化如对结构因子的拟合为特征，然后被检测。如果改善了拟合优良度，这种位置改变就被接受，否则就被拒绝。一种变型是，根据 Boltzman 概率 $\exp(-\Delta E/k_BT)$ 这种运动可以被接受，其中 $\Delta E$ 是拟合优良度的量度，也就是说能量的减少，并且 $k_BT$ 是一个合适的定标因子。于是规则系统使系统能研究那种最初也许就不适宜的构造，所以这种方法帮助避免模型在构造空间的局部极

小值处被阻挡。这个过程被重复直到对实验结果的拟合被判定为已经收敛为止。

这种方法已经被广泛地应用于构造非晶态金属、硫族化合物、非晶态半导体以及氧化物的模型。它的优点在于相对较大数量的构造能够在计算时间里快速经济地被研究。而且,通常有可能使用更真实的势能,以致于由对偶势能带来的困难在 Monte Carlo(MC)方法中已经不与在分子动力学(MD)模型化中一样突出了。McGreevy 和 Putztai(1988)已经修正了与 Renninger 等人(1974)使用的方法相似的方法。在这个方法中,关于引导接近 MC 计算的结果的判据是只有对实验的散射测量的拟合,能量不被考虑。作者指出,一般从实验衍射数据中提取的信息是少的,而且,一种适当的方法提供了真实三维空间几何结构的更详细的概念。作者明白,三维结构从一维的 $S(Q)$或 $G(r)$信息中提取出来,当出现这种情况时,严格地讲这是不可能的,并且最后的结构是只有一个(也许是许多中的一个)与数据相符合的。

Evans(1990)已经解释了那种明显的矛盾,即高次函数如三体分布函数,应该能从含有不超过对偶信息的结构知识中被得到(见第4.3节)。Evans 指出,对非晶态固体模型化能够成功,对一些在势能函数中具有值得注意的三体项的材料而言,例如以共价键键合的非晶态半导体,这就不需要这样。尽管双体分布函数 $g(r)$也是与三体项有关,这种依赖关系是不足以惟一地来决定一些高次有序相对关系。如果双体项和三体项出现在势能函数中,那么实验结果的 $g(r)$和三重相关函数都将是必要的。

### 4.4.6 模型的确认:微观和宏观性能的计算

提供一系列原子坐标就能够来计算微观性能,例如 $G(r)$,$S(Q)$或 $S(Q)$,甚至 $S(Q,\omega)$。在进一步的假设条件下,振动和电子密度状态函数也能被计算出来。宏观物理性能也能得到——密度、结晶焓、自由能、熵、弹性模量、气溶性、扩散性等等。当检验模型的正确性时,这些常常被忽略或不被当作重点,这通常是一个错误。令人吃惊地发现,一个简单的性能如密度对结构的细节方面是敏感的,这些细节似乎避免了与微观性能的对比,尤其是当后者被用于一个定性的或半定性的构造中。对实验密度的精确拟合将被视作对模型进一步研究的基本的先决条件,不能符合将导致模型的否定。密度的值可以作为一种约束加入模型化过程中。当这样做了以后,从上述的来看,它也是相当强的约束。

·p. 221·

最有用的性能可能是 $G(r)$和 $S(Q)$,与密度和结晶热数据有关。从前面讨论的原因来看,部分双体相关函数和部分结构因子的信息容量比总体函数中含有的信息容量要多得多,所以这种构造提供了对结构模型的最重要的辨别检测手段,对于多原子材料,甚至是完全不同的模型对 $S(Q)$或 $G(r)$产生了足够的拟合,尤其是当实验数据对应于低 $Q$ 值测量时。只有通过这些函数细节方面的检查,差别才能被辨别开来。

#### 4.4.6.1 键长分布

成功的模型必须重现键长分布的每一个细节,那不仅仅是对应于峰的原子间间距和产生配位数的积分区域,而且还有通过更高级要素表示出来的分布形状:标准误差和(可能的)不对称性(峰态)。这些参数在结构上是重要的,体现了有价值的特征信息。

从模型计算得到的微观参数和由实验得来的微观参数必须在细节上来比较,如上面

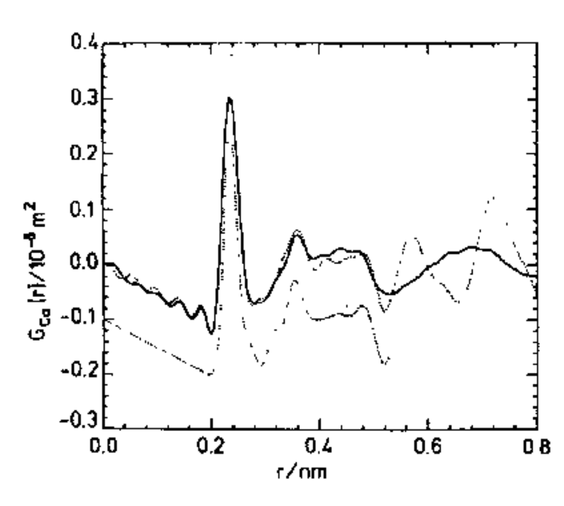



图4-20 实验得到的钙硅酸盐玻璃的差分分布函数 $G_{Ca}(r)$（粗线），直到大约0.5nm 附近对数据有较好的符合（上面的虚线）。后者通过反正弦函数褶合来与实验数据相比较。本质上的（未褶合的）高斯函数的总和用最下面的虚线来表示。这个函数有相当多的信息，尽管终端模糊是不存在的而仅仅是对实验数据的一种可能存在的拟合（Eckersley 等人，1988）

所述的，用等价的数据。早期的模型相对而言是不完善的，因而这个数据系列仅仅从表面上而没有从适当考虑等价性方面来比较。然而一些作者已经强调了适当的处理方法。

一个主要的问题来自于这样的事实，即实验结果的数据通常在倒易空间受到限制。X 射线和中子衍射 $S(Q)$ 数据局限于在 $200\text{nm}^{-1}$ 区域处的 $Q_{max}$ 值，以及当扩展 X 射线吸收限精细结构数据通常能被推广到更高的值（只有用同步加速器和脉冲中子源的 X 射线和中子数据能够被推广），多重散射也导致了低 $Q$ 值限制，在 $Q_{max}$ 处有终止的 $S(Q)$ 的结果导致了具有峰形函数的 $G(r)$ 褶积，以致于 $G(r)$ 中的 $\delta$-函数转换成边缘凸起的展宽的峰，即所谓的终端扩展和终端皱波（见图4-20）。

于是

$$G(r) = 4\pi r\rho_0 \sum_\alpha \sum_\beta c_\alpha c_\beta \frac{b_\alpha b_\beta}{|\langle b\rangle|^2}(g_{\alpha\beta}(r) - 1)$$

被替换成：

$$G'(r) = 4\pi r\rho_0 \sum_\alpha \sum_\beta \int_0^\infty P^*_{\alpha\beta}(r - r')(g_{\alpha\beta}(r) - 1) \tag{4-36}$$

其中 $P^*_{\alpha\beta}(r-r')$ 是峰形函数，可用下式表示：

$$P^*_{\alpha\beta}(x) = \frac{1}{\pi}\int_0^{Q_{max}} c_\alpha c_\beta \frac{b_\alpha b_\beta}{|\langle b\rangle|^2} M(Q)\cos(Qx)\mathrm{d}Q \tag{4-37}$$

这里，$M(Q)$ 是修正函数（见第4.3.3节）。对于 X 射线和中子衍射，这可能是阶梯函数，$Q<Q_{max}$ 时 $M(Q)=1$，以及此后 $M(Q)=0$，或者一些更平滑的函数如指数函数。

对于原子的散射长度与 $Q$ 无关的中子散射，或者对于比率 $f_\alpha(Q)f_\beta(Q)/|\langle f\rangle|^2$ 对所有的 $\alpha$ 和 $\beta$ 是基本上与 $Q$ 无关的那些情况下的 X 射线散射，那么：

·p. 222·

$$P^*_{\alpha\beta}(x) = \frac{c_\alpha c_\beta b_\alpha b_\beta}{\pi|\langle b\rangle|^2}\int_0^{Q_{max}} M(Q)\cos(Qx)\mathrm{d}Q \tag{4-38}$$

如果 $M(Q)$ 是一个平滑函数，也许有可能用高斯波项 $(2\pi)^{-1/2}$。$\exp(-x^2/2\sigma^2)$ 替代 $P^*_{\alpha\beta}(x)$，其中 $\sigma=1.6/Q_{max}$ 对应于近似计算。

为了精确地对比，在与实验结果的真实空间数据比较之前，模型 $G(r)$ 的褶积是需要的，甚至对实验结果的数据分析从而得到参数，例如一次、二次和更高次配位数，以及与平均键长和 $\sigma$ 值有关的参数，必须很小心。尽管配位数能够近似地从积分 $\int_{r_1}^{r_2} G_{\alpha\beta}(r)$ 得到，其中

$r_1$和 $r_2$表示峰的"界限"，这些界限不能被精确地定义，尤其如果终端皱波出现以及峰的叠加。一个更好的方法涉及到使实验结果数据与一系列通过 $P^*_{\alpha\beta}(x)$褶积的高斯峰相拟合。以前已经做了这一方面的工作，这一系列高斯峰(由峰形函数分辨清楚而得)是更窄的，并且是更能够反映出结构的特征。于是这个函数将被引用到需要利用的地方。Eckersley 等(1988)关于非晶态 $CaSiO_3$最近的研究作为一个例子如图4-20中所示。

某个峰形函数的褶积和所得到的轮廓就体现了结构信息的某种程度的减少，也试图使效果降到最小值。一种解决方案就是在倒易空间比较计算得到的和实验结果的数据，以致于 $Q$ 空间数据的终端展宽的问题被避免了。然而，除非模型是大的，具有半径大于1.5nm，$r$-空间数据的截断导致了用其它峰形函数计算得到的倒易空间数据的褶积。理论上模型与实验结果的比较应该可以在 $Q$-空间和 $r$-空间进行，由于尽管它们二者包含有相同的信息，某些特征如第一强烈的衍射峰，在一个空间比另一空间更明显些。

Konnert，Karle 及其合作者以及其他人已经试图想出办法来减少终端 $Q_{max}$的影响。他们的处理方式是建立在这样的事实基础上，如果 $Q_{max}$是相当大的——对氧化物玻璃而言可以认为是150nm$^{-1}$——那么只有前面一个或两个原子间相对关系在 $r$-空间是非常强烈的，在 $Q_{max}$附近对 $S(Q)$作出贡献。如果来自于这些峰的对 $S(Q)$的贡献被排除，那么 $Q_{max}$在没有失去精确度的前题下对余下的部分可以被推广到无穷大处。由于结果只有通过对前面若干个峰形进行实验数据拟合才能得到，它意味着一种非惟一答案并缺乏傅里叶转换的某种程度的客观性。

·p. 223·

拟合系统的选择显然使结果有偏差，关于函数的最恰当的选择方面的问题就产生了。近来，最大熵技术在这个领域里的观点已经被一些研究者提高。如果实验数据通过使(信息)熵极大化的方法被拟合，那么这一系列选择体现了最小偏差的(极大地不承担义务的)选择。Wei(1986)已经证实，非晶态 $Ni_{64}B_{36}$ 的实验结果的中子散射数据(Cowlam 等人，1984)，运用最大熵技术分析得到的，比傅里叶转换技术在真实空间提供了更有益的信息数据(图4-21)。对大多数拟合规则系统这将有可能发生——最大熵技术的优点在于它允许可能的解决方案集合中某个客观的(没有偏见的)选择能够与实验结果数据相符合。

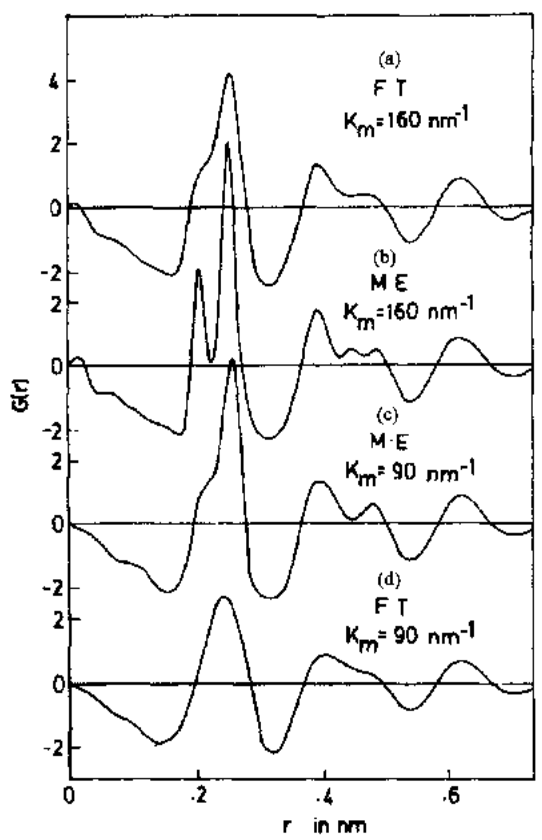


图 4-21 利用傅里叶转换法(FT)(a，c)和最大熵法(ME)(c，d)，从 Cowlam 等人1984年得到的中子散射数据得到的$^{58}Ni_{64}B_{36}$的衰减的径向分布函数 $G(r)$，$K_m$ 是 $4\pi\sin\theta/\lambda$ 在数据集里的最大值(Wei 等，1986)

最大熵(ME：Maximum Entropy)技术在 Ag-Ge-Se 三元合金的部分分布函数提取中的运用已经被 Westwood 和 Georgopoulos(1989)说明。在这个例子中，数据

来自于所有元素的每一个 K-边界的两种能量状态的 X 射线反常散射测量。

•p. 223•

### 4.4.7 动态性能计算

从原子模型坐标和假设的势能函数中，可以计算状态函数的振动密度。不同的计算技术的描述不属于本综述的范围，下面仅满足需要地提供一个简单的参考资料表。

振动频率在 MD 模拟化过程中可直接地得到，参见 Hockney 和 Eastwood(1981)。计算某个聚集体的声子状态的一个通用而有效的方法是由 Heine 等(1980)提出的"循环"法。一个类似的方法是"运动方程"法(Beeman 和 Alben，1977)。

电子状态也能通过应用这些技术来计算(Heine 等人，1980)。

## 4.5 元素四面体结构半导体

在所有非晶态固体材料中，硅和锗可能是最广泛地、深入地被研究过的。最近，注意力又集中于第三个元素上 —— 碳(尽管严格地讲这不是一个四面体结构材料)，四面体组合的范围是变化的，并且到目前为止，还不能适当地来定义。这三种材料有重要的性能，Si 和 Ge 是半导体，类似于结晶元素，可以被掺杂而来提供各种有用的电子性能。处于类金刚石结构的碳是非常硬的，并且有特殊有用的性能，用于抗损坏涂层以及当作一种电介质材料。这三个元素中任意一个都能和其它元素形成合金，特别是氢。事实上，要避免被 H 污染是困难的，但更为重要的是，故意与 H 形成的合金减少了高能缺陷如悬挂键(空键)的数量，从而提高了光学和电子性能。

•p. 224•

在这一节中，我们集中讨论了基本上纯元素的结构，并认识到 H 是几乎不可避免的杂质。Euiott(1989)的近来的评论将这种主题推广到含有大量 H 和其它元素的 Si 合金。除了非晶态碳之外，关于非晶态半导体已经有了不少好的实验数据。最完整的数据是关于非晶态 Ge 的，并且，由于在所有 IVA 族的元素(及其合金)的结论之间有非常强的性质上的相似性，我们集中讨论非晶态 Ge 的数据，并且适当地介绍了一些异常的性能，非晶态碳是这个方面最重要的例子。

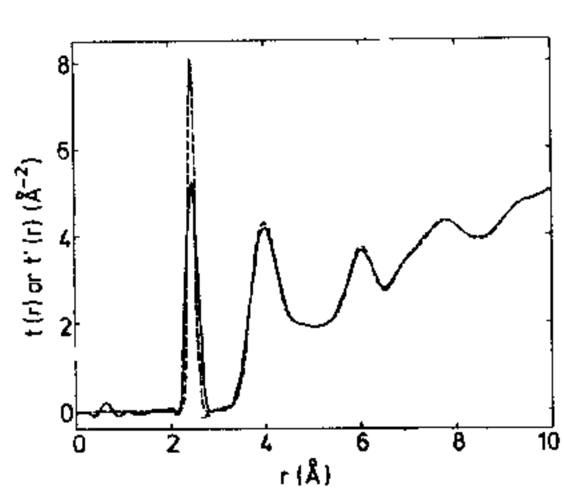



图4-22 实验得到的非晶态 Ge 的相关函数 $t'(r)=4\pi r\rho(r)$(实线)，同时还有通过对实验散射数据的拟合而得到的 Etherington 等人(1962年)对真实的相关函数 $t(r)$ 的推测(虚线)

### 4.5.1 非晶态 Ge 和 Si

#### 4.5.1.1 *局部结构——衍射数据*

Temkin 等于1974年(见图4-4)、Kinney 于1976年已经报道了非晶态 Ge 若干样品的 X 射线数据。Etherington 等于1982年

从蒸发沉积的 Ge 样品得到了中子散射数据，Kinney 也是采用这种样品。少量的 H 被发现(非直接地)。这种研究的结果作为由实验得到的相关函数 $t'(r)$ 和作者对真的相关函数 $t(r)$ 的最佳估计形式显示在图4-22中。后一个函数通过扣除($r$-空间里的)第一个峰对倒易空间数据 $Q[S(Q)-1]$ 的贡献之后得到的。这给出了一个在 $Q_{max}$ 以下有效地接近渐近线值的倒易空间函数，所以傅里叶转换没有任何截断作用就能进行。

材料总体的四面体结构特征被确证为 $\langle r_1\rangle=0.2463$nm(对于晶态 Ge，$\langle r_1\rangle=0.2450$nm)，尽管第一壳层配位数3.68比预料的值要小。第二壳层配位数依赖于对0.395nm附近第二个峰拟合的假设，而除了完整配位的网络结构以外，低于配位数12的配位轮廓是类似的。对四重配位的偏离归因于与空穴等有关的断键。非晶态 Ge 和非晶态 Si 结构的一个显著的特征是由无序导致的第一相邻间距展宽是较小的。对于非晶态 Ge，静态展宽系数 $\sigma_1^2$ 相当于0.0074nm。相反，第二个峰的静态展宽是非常大的，$\sigma_2^2=0.026$nm，意味着主要是无序导致了键角的变化，对平均四面体角偏差约 $\sigma(\theta)=10°$。非晶态 Si 现在的数据是缺乏精确的，但是来自于非晶态 Si:H 合金的 X 射线和电子衍射技术的结论认为，第一配位数值小于4，第二配位数小于12。例如，对于含有约33at.%H 的合金，Schulke(1981)发现 $\langle r_1\rangle=0.2363$nm，$\sigma(r_1)=0.006$nm，以及 $N_1=3.4\pm0.1$，$N_2=11.4\pm0.1$。Postol 等人(1980年)已经介绍了提取部分结构因子和部分相关函数的尝试；最近，Bellissent 等人(1985)在含 H 约33%的合金中用 H/D 同位素替代也进行了尝试。结果如图4-23所示，并且结果再一次指出第一壳层畸变的缺乏和宽的第二相邻峰。

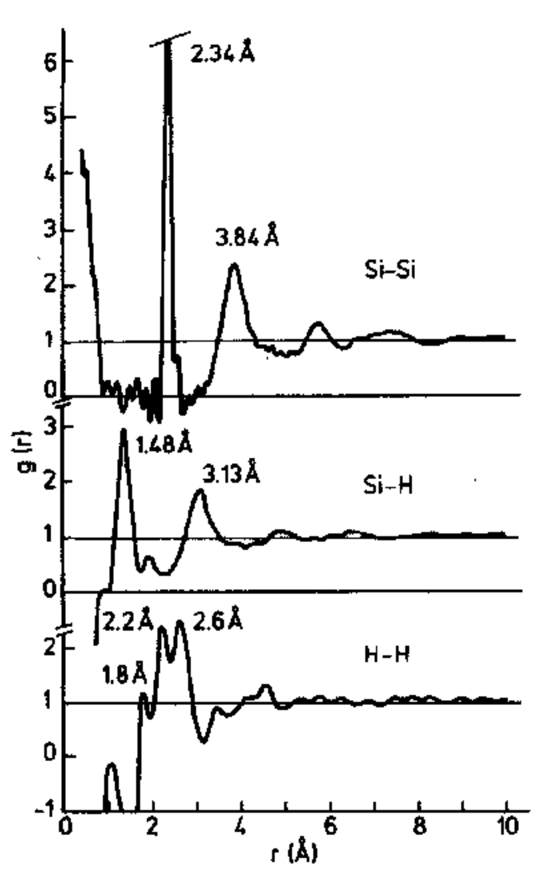


图4-23 通过氢氘替换(H/D)得到的非晶态 Si:H 的部分双体相关函数 $g(r)$(Bellissent 等，1984)

·p. 225·

非晶态 Si、非晶态 Ge 以及它们的氢合金已经用扩展 X 射线吸收限精细结构(EXAFS)技术充分地研究过了。一个例子就是 Bouldin 等人(1984)发表的论文。他们测定了名义上去掉 H 的和含有约5—6at%H 的非晶态 Ge 样品的 EXAFS 光谱图。纯材料所得的数据的傅里叶转换(图4-24)显示了一个尖锐的峰，它对应于第一相邻间距，这个间距与晶态 Ge 的第一相邻间距几乎相等，第一壳层配位数是4.0，偏差为百分之几。与晶态 Ge 的数据比较结果见图4-24(b)。在如图2-24(a)所示的转换中，关于第二或更高次相邻峰的信息几乎是不能从干扰中辨别出来。这是由于对光电子波矢量的值 $k$ 进行数据分析方面的局限的结果，当 $k$ 大于约30nm$^{-1}$时，多重散射的作用就不大了，如在第4.3.5.5节中讨论的。Debye-Waller 项，方程式(4-24)中的 $\exp(-2\sigma^2/k^2)$，在 $k=30$nm$^{-1}$时它的值为0.24

(同时 $\sigma_2=0.028$，Etherington 等推导出，1982年)，以及在 $k=40\mathrm{nm}^{-1}$时它的值为0.08，这时 $\chi(k)$的作用(用平滑的窗函数来计算)比零要大得多。关于第二或更高次相邻峰的信息于是就非常难于从展宽的光谱中得到。另一方面，傅里叶转换中第二相邻峰的出现可以被当作部分结晶化的判断标准，如 Evangelisti 等(1981)以及 Menelle 等(1986)所示的。

·p. 226·

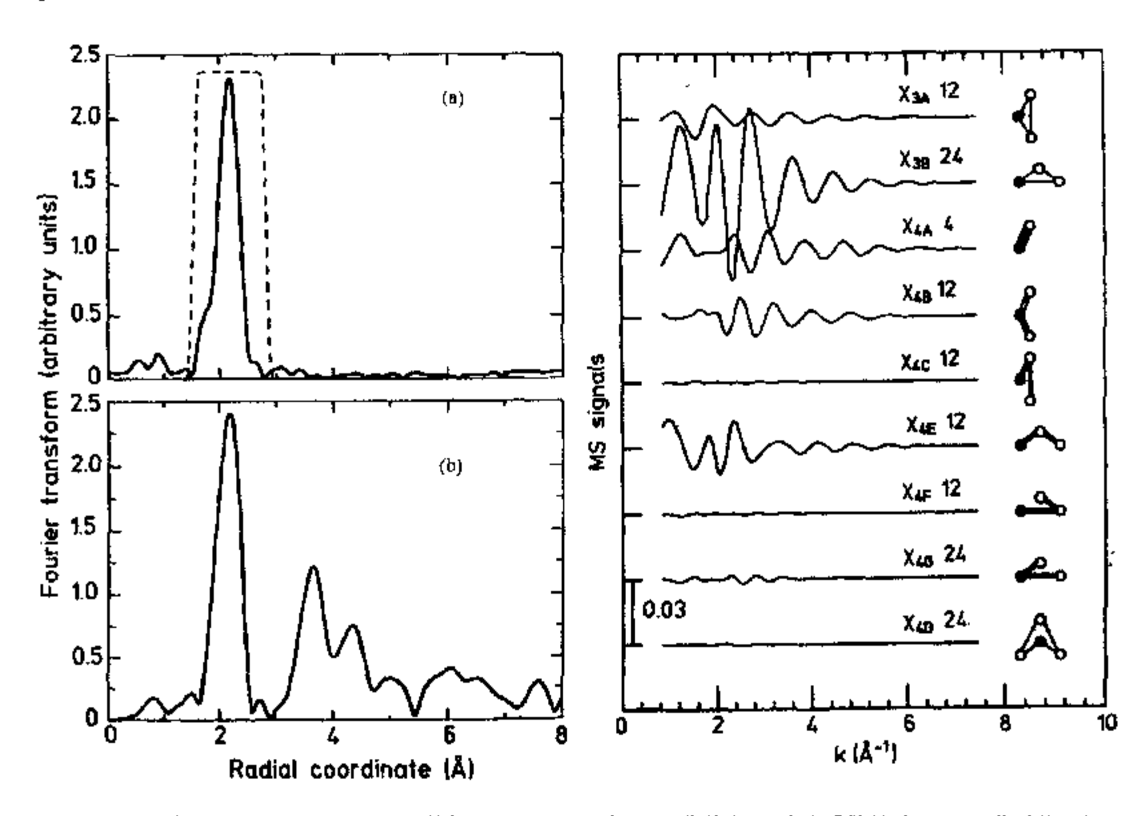



图4-24 (a)对非晶态 Ge:H 的 EXAFS 数据 $k^2\chi(k)$的傅里叶转换，$30<k<140\mathrm{nm}^{-1}$；(b)对非晶态 Ge 数据的相似的转换(Bouldin 等，1984)

图4-25 非晶态 Ge 中多重散射对 EXAFS 信号的贡献，每一部分贡献分别由在散射和简并中涉及到的原子数目所确定的。于是 $\chi_{3A}$12表示从起始原子发射出并被两个另外的原子散射的波，在完全键合的四面体网络结构中有12条这样的散射途径(Filipponi 等，1989)

然而，由第二相邻产生的信号出现在实验数据中，Mobilio，Filipponi 及其合作者等人的近来的论文已经显示出在提取这种信息方面的某些进展。例如，Mobilio 和 Fillipponi (1987)指出，用 Babanov 等人(1981)提出的有规则的最小的二乘方拟合方法，弱的高次相邻信号能够从精确的实验结果的 $\chi(k)$数据中提取出来的。用这种方法他们模拟了 $g(r)$中的第一个峰和第二个峰，并推广到约0.5nm 处。在最近的一些论文中(Fillipponi 等人，1989)，对来自于非晶态 Si $g(r)$中第一个峰对 EXAFS 信号作出的贡献被从实验结果数据中扣除，那么剩余的信号根据单一和多重散射界限，从高次相邻方而来分析如图4-25所示。事实上，剩余的信号不能令人满意地被分析，除非包含有多重散射。对应于不同信号的 $r$-空间特征，没有如图所预料的那样，出现在第二峰的位置上，而是出现在晶态 Si 的第二相邻位置上。Fillipponi 等指出，这是由于来自于第二相邻的单一散射和由涉及到两个、三

个……等等相互散射作用过程产生的多重散射相消干涉的结果，如图4-25所示。但是，对信号有主要贡献的是来自于涉及到由原始原子发射的光电子波的过程，然后光电子波被其相邻原子散射到另一个相邻原子，然后再返回原始原子，在这里它与输出波相干，导致了 X 射线吸收系数的变化。

这种分析类型的价值在于，除了那些函数之外，比如 $g(r)$ 只体现了成双原子的分布，对非晶态 Si 的 EXAFS 数据的确切的拟合，看起来似乎需要三元相关函数 $g(r_1,r_2,\theta)$ 的特性。后一个函数表示一个原子在距原始原子间距为 $r_1$、距另一个原子间距为 $r_2$，以及 $r_1$，$r_2$ 矢量间夹角为 $\theta$ 的位置处出现的几率。显然，这是附加到那些来自于根据 $g(r)$ 分析得到的数据之上的数据，它体现了潜在的新的有价值的结构信息。考虑到这一点的另一途径就是，承认三元相关函数也是与局部格点对称性有关，仍然不能直接地从双体函数推断得到。

·p. 227·

#### 4.5.1.2 局部结构（辅助技术）以及中程结构

非晶态 Si 和非晶态 Ge 的红外和拉曼光谱显示了在第4.3.6节中提到的特性，就是宽的双驼峰式结构，见图4-26，状态函数 $g(\omega)$ 的振动密度的特性曲线，以及具有与晶态材料的红外或拉曼光谱中看到的尖锐特征的一点相似之处。这是由于失去了平移对称性的结果，即取消了晶体动量选择原则的约束力，$k=0$，所以 $g(\omega)$ 的所有形式变得具有潜在的光学活性。事实上，对非晶态四面体结构而言，$g(\omega)$ 的主要特征通过适当地增宽晶体状态函数的密度就得到了。Maley 等人（1986）、以及 Maley 和 Lannin（1987）已经报道了非晶态 Ge 的实验结果的 $g(\omega)$ 数据；Kamitakahara 等人（1987）报道了关于非晶态 Si 的数据。前者

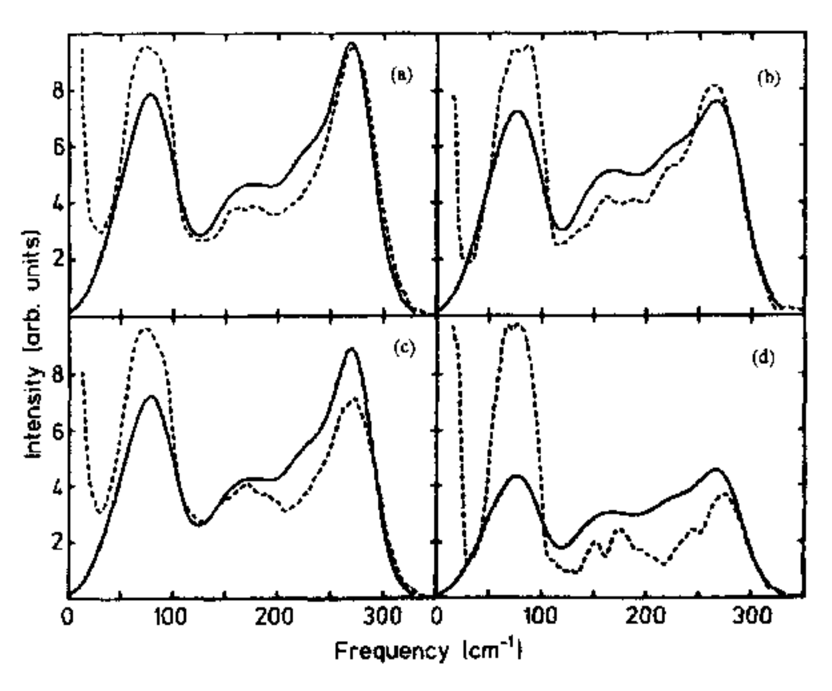



图4-26　非晶态 Ge 的“高度有序”的样品（基片温度＝150℃）的中子非弹性散射数据（实线）和拉曼图谱中的(a)非极化部分；(c)极化部分；(b)和(d)表示基片温度为5℃时制备的高度无序样品的类似的数据（Maley 和 Lannin，1987）

也与非晶态 Ge 的拉曼光谱仔细地进行了比较，见图4-26，它显示出在拉曼强度和中子非弹性散射决定的 $g(\omega)$ 之间的相近关系。也有关于非晶态 Ge 的动态结构因子数据 $S(Q,\omega)$ (Maley 等人，1986)，见图4-27。

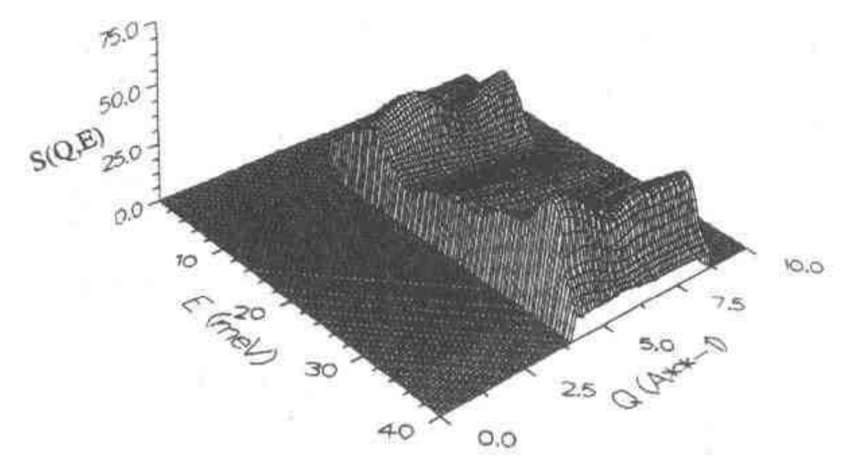



图4-27 非晶态 Ge 的动态结构因子 $S(Q,E)$ 的二维图(Lannin，1987)

非晶态 Ge 和 Si 的高分辨率电子显微镜检测有很长一段历史了。由于为了直接地“看到”非晶态半导体结构细节的这种尝试的原因，这个课题在20世纪70年代尤其活跃。在用倾斜光照的暗场显微镜得到的图像的基础上，Rudee 和 Howie(1972)断言在非晶态 Ge 中存在着微晶。这些早期的结论所造成的争论导致了对应于非晶态固体的高分辨率电子显微镜的能力和局限性进行了仔细的分析(参见 Cochran，1973；Howie，1978)。其后，大量的实验尝试已经集中于研究运用轴向亮域显微镜技术——如在第4.3.7节中讨论的。Smith 等人(1981)用120kV 显微镜对非晶态 C，Si 和 Ge 的薄片进行了仔细的研究。他们指出，厚胶片(≈10nm)的图像没有能体现出结构上的显著特征。那是因为，当保存密度分布的时候，映像可定性地视为等同于由无序相产生的第二重映像(Krivanek 等人，1976)。对于厚度3nm 的薄片，图像与它们的无规则相中的对应物不一致，例如在非晶态 C 的图像中，石墨相面是明显的。Saito(1984)检测了甚至更薄的非晶态 Ge 薄片(≈2nm)。交错的条纹在 $2nm^2$ 的面积上被观察到，间距为0.3nm，对应于 Ge 的{111}晶面。由显微镜导致的像差被校正后的映像可以较好地与对2nmGe 晶体模型化得到的模型相匹配。

Ourmazd 等人(1985)以及 Phillips(1987)重新对这个课题产生兴趣。在沉积得到非晶态 Si 之前，以前的人们研究相对地比较薄(≈10nm)的非晶态 Si 样品，接近于用离子碾磨去除氧化物或其它杂质的方法被纯净化的晶体 Si 薄晶片的界面。样品用平行于界面的电子束来检测，于是截面的观念被得到了。接近界面，类似于微晶的一定量的有序区域能被看到，通过一定间距的交错的网络条纹的出现来显示，对应于晶态 Si 的 $d_{111}$。然后映像被转换成光学衍射图——用激光来照射底片的一般性技术。来自于直径约5nm 区域的衍射图发现显示出明显的布拉格斑点。而且，认为这些斑点是定向的，并与真晶格的晶格面是对应的。从界面一直到50nm 以内这些特征都能看到，这种作用被称为取向近似作用，反映了非晶态 Ge 的亚微晶是界面附近拟外延取向的。在以后的研究中用了更高分辨率显微镜，结构上的显著特征在映射图中不易观察到，而在光学微观衍射图中可以看到。在这种情况下，强烈“不均一”的光学衍射图从胶片上能观察到几乎8nm 的范围(Phillips，

1987)。

·p. 229·

从这项研究中得到的一个观点就是非晶态 Si—— 根据 Phillips(1979)的判断标准，它是约束过多的——不能形成连续的网络结构；由于无序而产生的形变局部地被分布作为晶粒的边界。在晶粒里面，物质适应于更稳定的晶态结构。取向近似作用承认那种能更容易地被检测出来的材料固有的颗粒状的微晶结构。

### 4.5.2 非晶碳

#### 4.5.2.1 静态特性

非晶碳是非晶态材料中进行局部和中程有序结构研究的典型例子。正如前所述，碳是一种不寻常的元素，在其中，三角体 $sp^2$和四面体 $sp^3$价键都是可能的。此外，就 $sp^2$原子以简单形式或以熔合成平面类石墨层形成来形成簇状，如链状或"芳香族"环形式而言，以及就这种石墨层具有平行取向以形成石墨岛的层状结构而言，都是只有部分解答了问题。由于结构和性质是沉积条件的强相关函数，因此谈论非晶态结构体系是非常敏感的。实际上，"非晶碳"是具有各种不同结构和性质的一类材料的通称。

现在通常认为室温时从碳弧中蒸发而来的碳是(普通的)非晶碳，由于一些导致硬膜层的高能沉积而产生差异，并且使 $sp^3$含量增加成为"类金刚石"碳。此外，特意地或偶然地引入氢将使膜层更硬，更具有"类金刚石"状态。非晶碳的更进一步的形式被称为"玻璃态碳"。然面，很显然这种材料已彻底石墨化，在电子显微镜下可以看到具有非常明显的平行层状晶格条纹，条纹间距与石墨{002}平面相一致。Mildner 和 Carperter(1982)的衍射数据证实了这一点。

从非晶碳得到的散射数据非常有限。Kakinoki 等人(1960)测量了电弧蒸发的碳的电子散射，到 $Q_{max}=270\text{nm}^{-1}$，发现一个位于0.151nm 处的 C-C 峰，介于金刚石(0.155nm)和石墨(0.141nm)之间。这个数据根据类金刚石结构含量为55%—60%的混合模型来解释。Mckenzie 等人(1987)(也可见 Green 等人，1989)用能量过滤电子衍射技术获得了一些非晶碳和 a-C:H 的样品的 G($r$)值。这些样品被制成薄片，测量是在改进的电子显微镜下进行的，因此很小体积的样品就能得到数据。Mckenize 等人观察到玻璃态碳和 a-C:H 的从118°—120°的碳键角值，蒸发的非晶碳键角为115°，同时发现，由碳弧产生的等离子体的凝聚制备的非晶碳的键角是110°，其中用磁过滤将由弧作用的结果产生的石墨微晶杂质减至最低。这后一种材料他们称之为"非晶态金刚石"。

·p. 230·

Gaskell 等人(1991)用中子散射方法测量了一种"非晶态金刚石"样品，得到 $Q_{max}=165\text{nm}^{-1}$。样品非常小(约20—30mg)，因此强度很难规一化，然而，如图4-28所示的 $G(r)$ 的数据还是非常有益的。第一个峰值$\langle r_1\rangle=0.153\text{nm}$；$N=4.0\pm0.5$；$\sigma_1=0.011\text{nm}$，有力地说明了 $sp^3$键。然而，第一个峰与结晶金刚石(0.1546nm)的位置相比的微小飘移可能是存在少量石墨键的结果。第一个峰值可以模拟成二个与石墨和金刚石的键长相对应的中心的高斯分布的加权和。"类石墨"材料的比例为10%—15%。第二个峰的位置在0.2517nm，与四面体键相符，计算出来的碳的键角是110±1°。第二个峰的静态宽度 $\sigma_1^s=0.016\text{nm}$，比

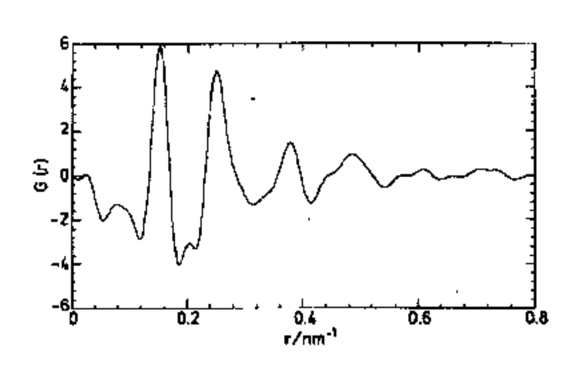



图4-28 非晶态金刚石状碳的简化径向分布函数 $G(r)$(Gaskell 等,1991b)

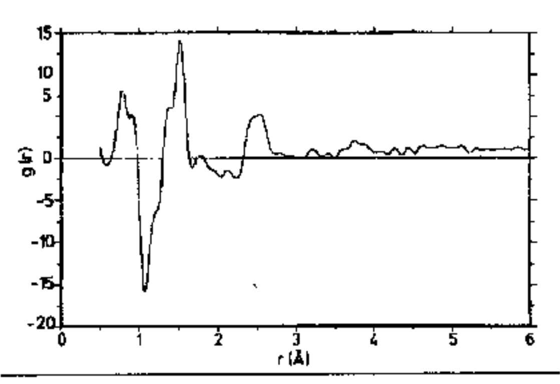



图4-29 非晶态C:H 薄膜的 $G(r)$,薄膜由使用丙烷作先驱物的离子束制备(Honeybone 等,1991a)

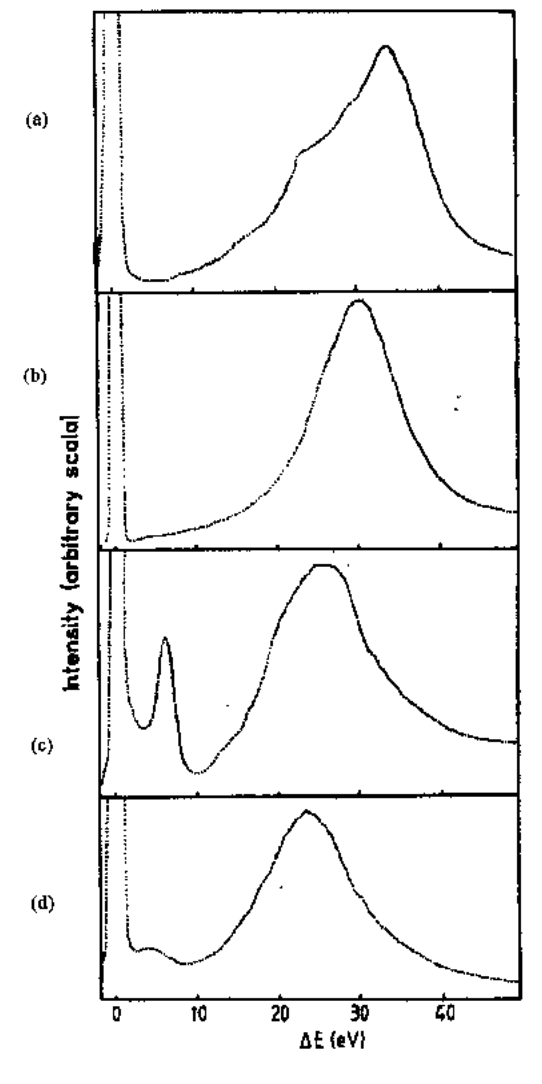



图4-30 几种非晶碳的电子能量损失谱。(a)金刚石;(b)"非晶态金刚石";(c)石墨化碳;(d)汽化非晶碳(Berger 等,1988)

Ge 的值(0.026nm)要小得多,这是碳中大的键弯曲力常数的反映。这项工作最主要的困难,除了样品很小带来的问题之外,还有是关于所含氢杂质量的不确定。根据非弹性校正值,H 浓度的估计值建议为9—11%H。C—H 键的数目必定低于这个值,否则第一配位数会显著地低于4,但要估计已被键合的氢的百分率是很困难的,但从表面数值来看,这种材料主要是四面体碳,因面与非晶硅和非晶锗相似是没有疑义的。

Honeybone 等人(1991)同样应用中子散射方法来检测了含氢约30%的非晶态样品。薄膜是在用丙烷和乙炔的离子束源中制成的,一直到 $Q_{max}=500nm^{-1}$的测量表明了位于0.14—0.15nm 的第一个 C—C 峰的良好的空间分辨率。图4-29中,这被分裂成比例为1:4的两个部分。考虑了 C—H 键的比例,与完全连接的 $sp^3$网络的3.5相比,C—C 配位数是2.5±1.0。第二相邻壳层在0.23—0.27nm 间,配位数为4.0±2.0,在高压状态下可以看到,强 C—H,H—H 键的特征,并由非弹性散射证实了 $H_2$分子的存在(Noneybone 等,1991a)。

·p. 231·

另外,有一些研究者研究了非晶态 C:H 的 EXAFS 和 XANES 光谱。最近的例子是 Comelli 等(1988)的研究。近边数据显示了经过退火的薄膜中产生的一个重要的1s→π* 跃迁,这表明了 $sp^2$含量的增加。分析 EXAFS 光

谱得出 C—C 间距为0.1445nm，与石墨的0.1421nm 非常接近。而且，这个间距在退火过程中保持不变。假定薄膜包含二相结构：一个无序的具有偶数个或奇数个 C—C 环的类石墨网络和一个包含不同类型的 C—C 键，但具有链状单元和悬空键形式缺陷的无序矩阵。石墨材料的含量在沉积薄膜中估计在60%左右，而在1050℃退火时，其含量上升到90%以上。

4.5.2.2 激发

Berger 等人(1988)应用电子能量损耗光谱学的研究表明在"非晶态金刚石"薄膜中只存在少量 $sp^2$键的物质。石墨6.2eV 处有一个显著的峰值(图4-30)，与从全充满的价带状态向全空的导带状态的跃迁相对应，正是这一特征，在结晶金刚石中不存在，而在"非晶态金刚石"中勉强可探测得到。在高能状态下以内层1s 跃迁到 $\pi^*$ 状态，可以看到相似的特征。非晶态金刚石中1s→$\pi^*$ 跃迁的强度与石墨相对照可用来估算材料中 $\pi$ 态的比例，85% $sp^3$键的这一数值与 Gaskell 等人(1991)的中子数据相吻合。

·p.232·

能量损耗光谱学和$^{13}$C 幻角 NMR 被 Jarman 等人(1986)用来检测通过 r.f 等离子放电法制备的非晶态 C:H 样品，样品的特性以光学间隙的能量 $E_g$ 来表示。NMR 和 EELS 的数据如图4-31所示，图中显示了碳的各种不同形态所对应的峰，运用各种技术测得比率的一致性约为10%。

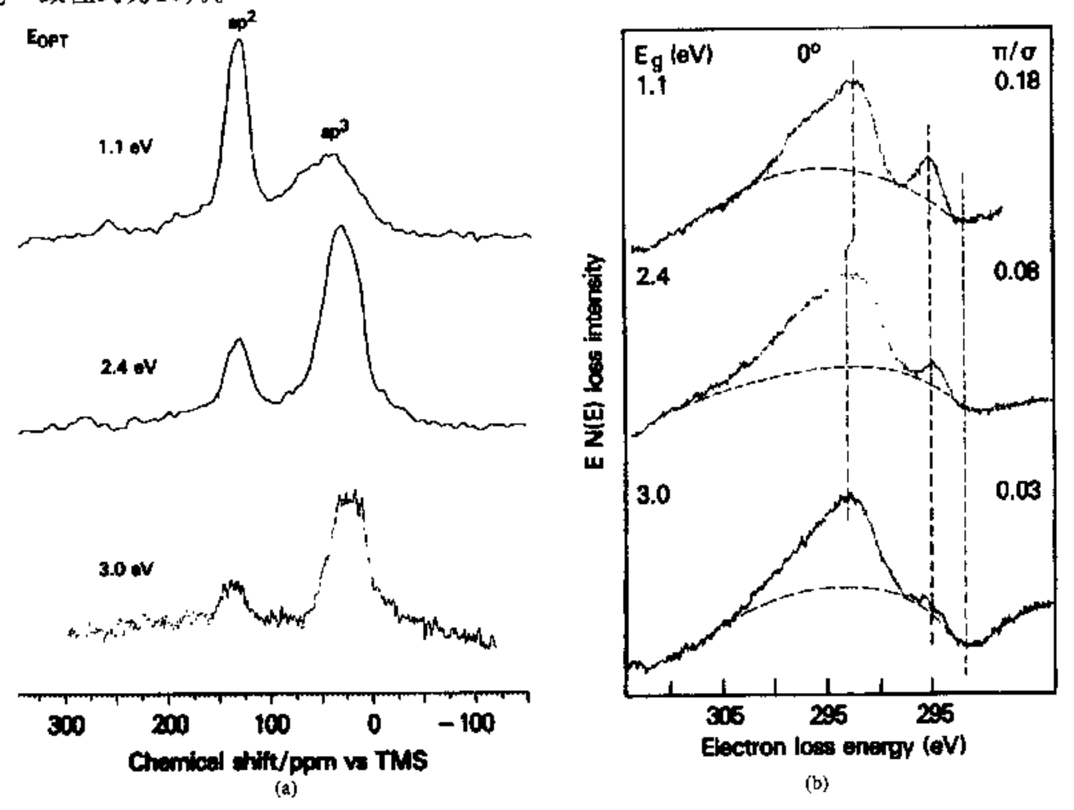



图4-31 (a)三个非晶碳薄膜的$^{13}$C 幻角 NMR 谱，测量时以四甲基硅烷作为标准，薄膜特性由它们的光学间隙 $E_{OPT}$表示；(b)上述三个非晶碳薄膜的 EELS 谱，电子束垂直于基片。图中也表示出从谱中派生出的能量间隙 $E_g$ 和 $\pi/\sigma$ 状态比率

非晶碳的不同形态的拉曼光谱只给出关于 $sp^3/sp^2$ 比值的比较少的信息：大多数样品呈现出宽带散射，可以从低于结晶金刚石的基模的频率（$1332cm^{-1}$）延伸到约$1800cm^{-1}$，也就是说，高于相对应的结晶石墨的频率$1550cm^{-1}$，原因可能是因为石墨的较大的拉曼截面，估算值表明石墨中$1550cm^{-1}$模的强度是金刚石的$1332cm^{-1}$强度的30—60倍。由于大多数非晶碳至少含有10%的 $sp^2$碳，拉曼光谱主要反映的是这部分的结构。

·p. 233·

尽管拉曼光谱学确实可以给出关于中程有序扩展的重要标志，但是特别地，$sp^2$碳簇的范围可以通过研究$1550cm^{-1}$和$1350cm^{-1}$处的峰的强度的比值来进行测定，这些与布里渊区中心的模式和区域边界模式有关，后者在具有活性的完整单晶中不被激活，其中单晶具有的活性是由于无序导致的介电常数恒量的破坏而引起的。这二种模式的比值与石墨微晶的尺寸有关（Tuistra 和 Keonig，1970）：

$$\frac{I_{(1350)}}{I_{(1550)}} = \frac{k}{L_a} \tag{4-39}$$

其中 $L_a$ 为石墨微晶的特征平均晶面间距，$k$ 为常数。因此，用这种方法能够很容易地得到经过退火或辐照制备的非晶碳的微晶。

$sp^2$碳簇的聚合程度可以通过光学价带间隙的变化观察得到。结晶石墨具有无数的簇，是一种各向异性的金属，并且，随着石墨结晶尺寸的减小，价带的间隙将增大（Pobertson 和 O'Reilly 等，1987），将在第4.5.5节中讨论。

### 4.5.3 网络模型——静态特性

一些非晶态四面体的半导体的连续无规则网络（CRN）的模型是用四面体单元和塑性接头手工制成的。Polk（1971）制作了519个原子的模型，并计算了严格配位下的 rdf 值。采用 Keating 势能的能量最小的模型由 Steinhardt 等（1974）和 Duffy 等（1974）相继发表。Beeman 和 Bobbs（1975）同样建立了许多无规则模型，Connell 和 Temkin（1974）建立了只有偶数环的模型。

同时也建立了其它形式的模型。Grigorivici 和 Manaila 更新了已知为非晶体的五边形聚集体模型。Gaskell 等（1977）检测了具有14个原子的金刚石立方型的复合双晶结构的特性。

Etherington 等人（1982）对一些模型进行试验，并与实验所得的非晶态锗的中子散射数据相对照。他们利用每个模型的配位，计算双体函数 $T(r)=4\pi rb^2\rho(r)$，用与实验数据分析相同的方法来模拟，结果示于图4-32。尽管大多数模型的结果与实验数据近似相符，但没有一个足以在细节上达到充分的吻合。

Wooten 和 Weaire（1987）以及他们的同事建立了非晶硅的结构模拟，使这种情况得到了改善。他们的研究是从满带的金刚石立方晶格入手的，并将某些类型的键进行如图4-33所示的转换。特别是晶体中平行的键以及无序结构中的近乎平行的键也进行了转换。这种方法包含下列步骤，在交换了一对原子后，经过多次逐步逼近能量最小的过程，（Keating）能量减少。计算了半张弛能量，并根据对应于熔点的玻耳兹曼因式 $\exp(-E/k_BT)$所给出的可能性来决定接受或排斥这种移动，其中相应于熔点的 $k_BT$ 的典型值是1eV。经过这一温度下的一些步骤后，足以使每个原子至少有0.3个键发生了转换，晶体结构失去了它有

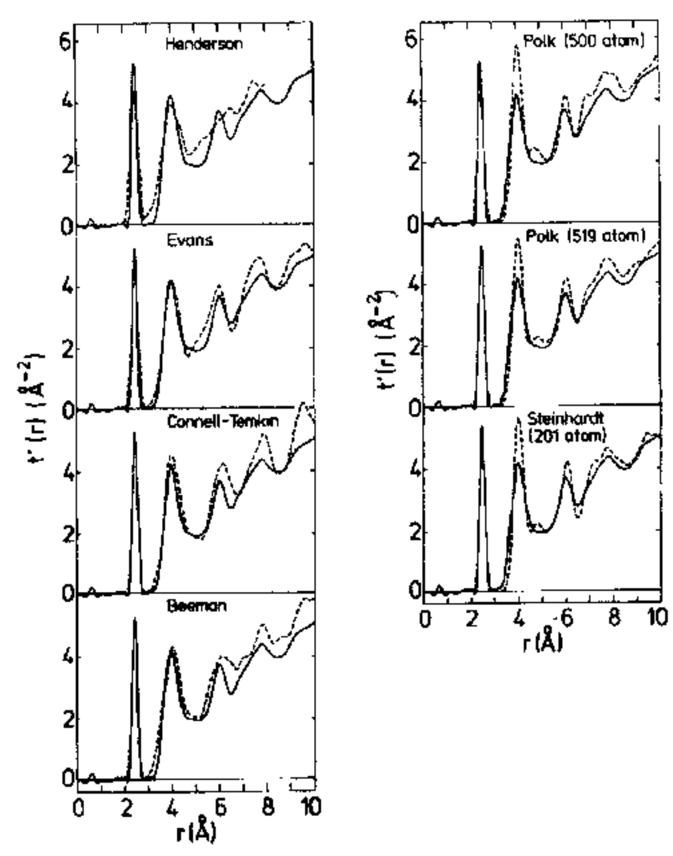



图4-32 一条列无规则网络模型的分布函数 $t'(r)$（虚线），并与非晶 Ge 的实验数据（实线）相比较（Etherington 等，1982）

序状态时的特点，接着温度逐渐降低至零。

•p. 234•

许多模型都是用这种冷热循环过程变化的方法获得，其结果非常引人注目，图4-34显示出非晶锗的实验数据与所计算得到的 $T(r)$ 值相符合。明显地发现一些现象，从金刚石立方结构开始，最后的退火结构不管是回复到晶体（如果最初的熔融时间太短），还是无序结构，都与实验数据非常吻合，这说明了 CRN 模型作为非晶态四面半导体真实结构模型的正确性。

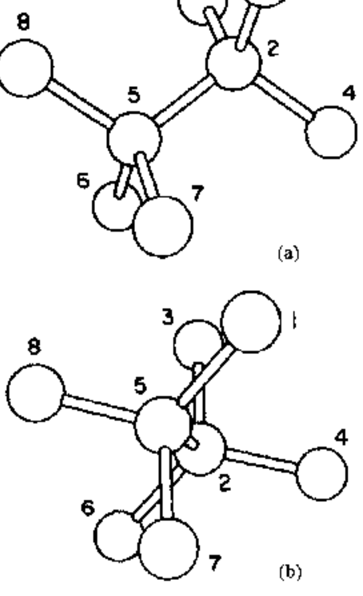



图4-33 两个几乎平行的键之间的重组。(a)改变原子1和6，使得216原子单元体的原子得以松弛之前；(b)改变原子1和6，使得嵌入216原子单元体的原子得以松弛之后（Wooten 和 Weaire，1987）

这种方法有几个基本的优点，它不仅简单易于设计而且各个步骤比较明了，因此当然地可采用周期性的边界。许多越过用键转换来表示的能量势垒的跃迁，可以用分子动力学模拟（MD）来设想。同时注意到最终的模型中的许多约束是比较大的：不仅模型要保持四面体键，而且还要寻找到一个能量最小的球体。与实验的 $T(r)$ 函数的比较同样作为一个有效的约束，即使这种比较仅仅是计算的最后阶段进行的。因此，这种方法不同于 Monte Carlo 模拟，在 Monte Carlo 模拟中通常只有其

中的一个约束存在着。

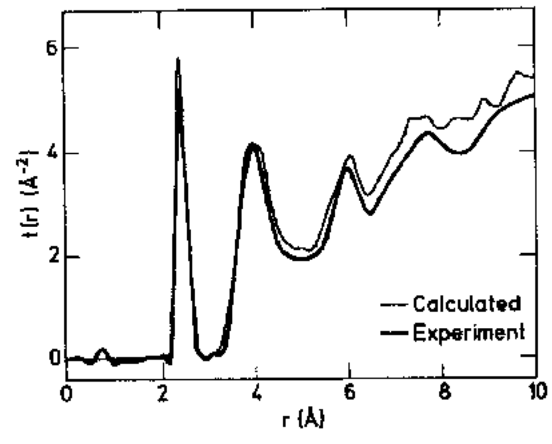



图4-34 非晶碳(换算成Ge的标尺)的分布函数$t(r)=4\pi r\sigma(r)$,与非晶Ge的实验数据相比较(Wooten和Weaire,1987)

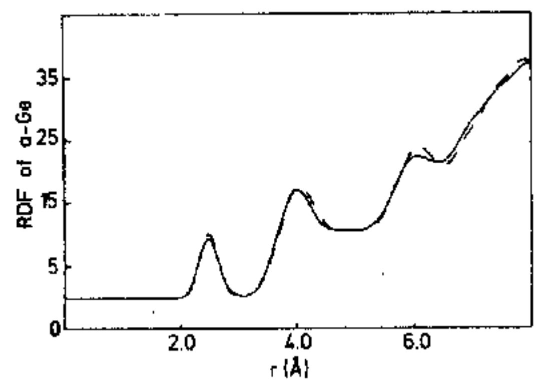



图4-35 MD模拟的非晶Ge的RDF(实线)与实验数据(虚线)的比较,并把用于转换实验数据的修正函数考虑在内(Ding和Anderson,1986)

·p. 235·

已经报道了许多非晶硅和非晶锗的MD模拟。Ding和Anderson(1986)设想出了非晶锗的Stillinger-Weber势能,见第4.4.3节中的讨论,这包括了三个项,具体的参数可通过与诸如结合能、弹性常数等特性的拟合来得到。但Ding和Anderson仍没有能够找到一系列与液态、晶态和非晶态锗满意地相符的参数,他们的参数仅与后二个方面相符合。进行了外盒尺寸包含216原子簇和512原子簇的计算,与非晶锗的实验所得的密度相符,图4-35示出了与实验所得的rdf值的很好的吻合。

Ding和Anderson讨论了寻找一种能满足全部三个方面的模拟的势能的困难,并得出结论,原因在于势能中的不协调,而不是淬火过程的模拟中由于时间时标的不适当而缺乏真实性。Biswas等人(1987)通过研究约束键角变化的大小的三个参数的强度的改变重新考虑了这个问题。结构特性与实验数据,主要是状态函数的振动密度进行了比较,只有中等程度的吻合。Luedke和Landman(1989)同样应用了具有S-W势能的MD模拟,但采用了更慢的淬火速率,结果发现不管是在计算机淬火的最初阶段中增加三个参数还是使用较慢的退火速率都有可能获得能够反映出实验特征的结果。因此,他们提出S-W势能可能是充分的,但必须注意要重现与(实际)淬火实验有关的原子迁移和弛豫的过程。这些作者将他们的非晶硅模拟模型和其特性与实验数据进行了相当细致的比较,但结果的吻合程度并不特别引人注意。比如,键角的分布就比实验所得宽得多,而且,如果不通过实验,3和5键合原子的高比例很难与预先的判断相符合。

·p. 236·

Car和Parinello(1988)进行非晶硅结构的基本原则的分子动力学(MD)演算(见第4.4.4节)。计算所得的非晶硅的双体相关函数与成比例的非晶锗的实验数据相比较,结果非常吻合。

### 4.5.4 非晶碳模型

由于达不到苛刻的实验条件,因此非晶碳结构模型的数量非常小也就不奇怪了。Bee-

man 等人(1984)制出了一些手工制作的非晶碳的能量最小化的模型。一模型包括四层纯粹由三角体碳原子组成的280原子的曲面。这些面彼此间相互旋转。第二种模型(356原子)包含近乎相等比例的四面体和三角体键原子,被设计用来检验由 Kakinnoki 等人(1960)提出的模型。第三种模型(340原子)中心核部分包含了约14%$sp^3$原子。后二种模型中,包含有5节环和7节环,并随机地混合着 $sp^2$和 $sp^3$原子。

将计算所得的 rdf 和 $i(Q)$数据与当时所能得到的有限的实验结果相比较,在所有方面吻合得都很差,在密度上有明显的误差。Robertson(1991)解释说从能量角度考虑,$sp^2$原子倾向于成簇,因此奇数环是不利的。而 Beeman 等人的模型没有考虑到这一点。

Tersoff(1988)利用 Monte-Carlo 技术建立了一些216原子周期性边界的非晶碳模型。模型可应用与碳复合型的聚合能相符的势能经验函数从气相淬火来制得,或从液相中制得。可以发现 C—C 键长(0.147nm)与石墨近似,其配位数仅为3.1,也就是大约9%的原子是4配位的,键角分布的峰值在120°处。为了重现密实的碳层的特性,提出了一种模拟,在这种模拟中液态碳在100GPa 的压力下进行了淬火。其结果键长$\langle r_1 \rangle = 0.151$nm(金刚石键长为0.1554nm),配位数为3.4,几乎一半的原子为4配位的,键角分布的峰值在120°处。可以发现更宽的键角分布,表明了相对于 $sp^2$和 $sp^3$碳原子的峰值的重叠。

Galli 等人(1989)建立了具有2000kg·$m^{-3}$的宏观密度的、从54原子的周期性点阵出发的非晶碳结构的基本原理模拟。所得到的模型包含85%的 $sp^2$晶格点,其余的形成畸变类金刚石结构的15%的 $sp^3$具有石墨的性质。在高温时,sp 键的碳仍然存在,但在模拟冷却时这些将消失,而 $sp^3$键的比例就会增加。有趣的是,这种模拟显示出 $sp^3$晶格趋于集束,并如图4-36所示与基本的 $sp^2$平面区域相连接。同时,计算了这种状态的电子密度,并且显示出尖锐的 $\pi$、$\pi^*$ 态和宽的 $\sigma$ 特征(见图4-37)。

·p. 237·

Roberson (1986,1991)提出了一种见解,认为非晶碳是由一个基本的具有被 $sp^3$矩阵相所隔开的石墨岛的粒状双相结构组成的,尽管这种提议可以追溯到 Kakinoki 等(1960)。Robertson 的讨论是建立在 $sp^2$键的动能学以及形成平面环和层状结构的倾向上的,严密的实验证据来自于状态的电子密度和光学带间隙的计算。特别地,Robert-

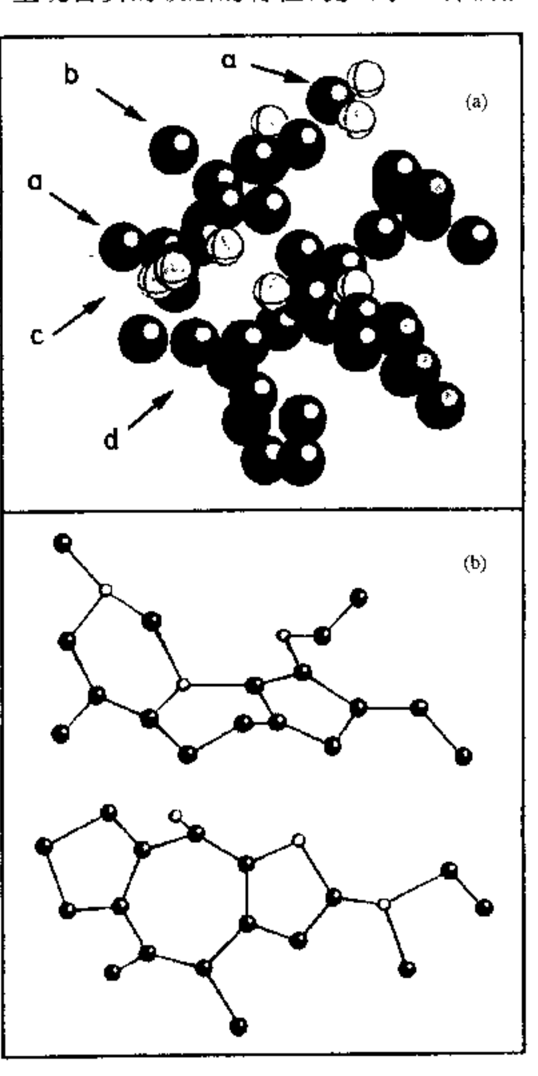


图4-36 Car 和 Parinello 1989年制作的非晶 C 网络剖面图。(a)一个 MD 晶格中原子的完整配置。灰色圈表示四配位原子,黑色——三配位;(b)环形结构

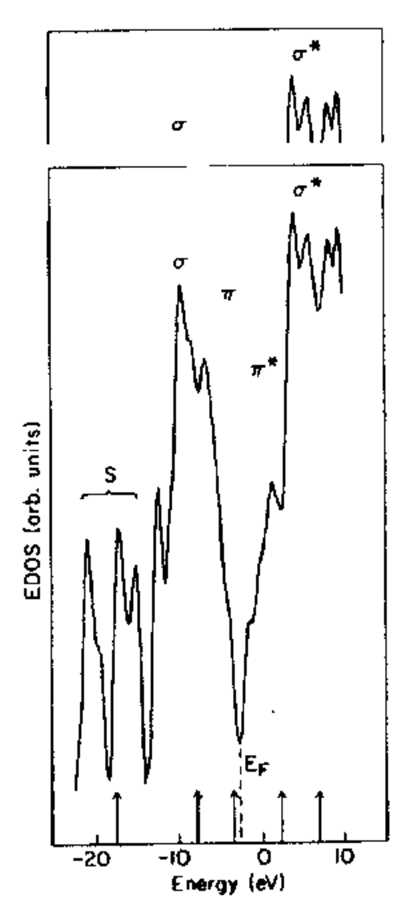



图4-37 Car 和 Parinello(1989)的模型的电子态密度，箭头表示实验峰值位置

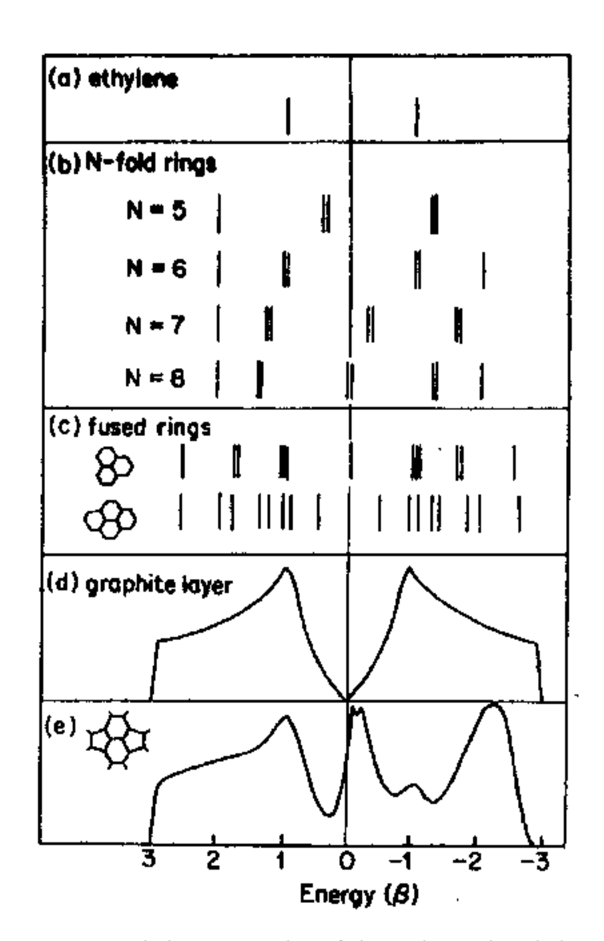



图4-38 计算所得的不断聚合的碳原子的电子能级(Robertson, 1986; Robertson 和 O'reilly, 1987)

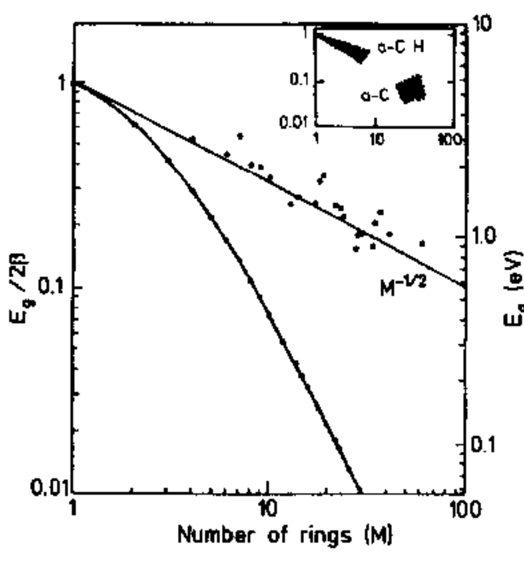



图4-39 熔融六重碳原子环的密集簇(上)和直线簇(下)的最低能量间隙 $E_g$。右上角插图表明在非晶碳和非晶 C:H 中每个簇可能的环数。(Robertson, 1986; Robertson 和 O'Reilly, 1987)

son 和 O'Reilly(1987)计算了“单体”乙烯中的 π 态的能量，从聚乙炔链，芳香族环到浓缩的芳香族环，再然后是石墨层。同样，对 Beeman 等人(1984)的模型进行了状态的电子密度的计算。由于致密熔融环的形成而产生的能量增益是很明显的，但价带和导带间的间隙的狭窄才是特别使人感兴趣的(如图4-38)。在图4-39中，Robertson 和 O'Reilly 指出，光学间隙如何随线性和致密凝聚而成的六重环而变化，在其图像中，显示出非晶态和 a-C:H 中的簇可能包含与大约1.5nm 左右的岛相对应的10—30个环。在所提出的模型中 $sp^2$簇是以 $sp^3$键连接的，并讨论了是粒状结构而非 $sp^2$和 $sp^3$键的渗透类型的原因与应变有关。应变不是随机分布的。因此趋向均质性，应变在岛的边缘猝然下降。平而层具有水

平的 π 轨道，这被认为是主要的影响。

在这种模型中非晶碳的电子特性不仅仅由最邻近的相互作用，即局部结构来决定，在低能级范围（<6eV）中电子和光学特性与中程的结构组织的扩展密切相关。这与非晶态四面体半导体正好相反，在非晶态四面体半导体中，占主要地位的作用与局部四面体结构和缺陷，如悬挂键等有关。

## 4.6 非晶二氧化硅

### 4.6.1 实验情况

非晶态二氧化硅可能是受到最广泛研究的玻璃。Warren 与其同事的早期的工作（1936）通过一系列 X 射线衍射测量，在实验上支持了 Zachariasen 的无规则网络模型。Mozzi 和 Warren（1969）又回到了与 Warren 的科学事业相近的课题上，通过提供从 Campton 多重散射得到的数据完成了一项基础的研究，这项研究仍然是无人可比拟的。Wright 和 Sinclair（1985）从一些研究中发表了静态中子结构因子，最后，Price 和 Carpenter（1987）报道了关于动态结构因子 $S(Q,\omega)$ 的实验。尽管静态衍射数据建立在完全充分的 $Q_{max}$ 数值上（$400nm^{-1}$），但所具有的信息的内容与非晶镍基二元合金相比是比较少的，这要归因于缺少适当的 Si 和 O 的同位素，并因此也就减少了精确的部分函数。

·p. 239·

其它的结构信息也相当丰富，这些年来已经获得了通过熔融法、溶胶-凝胶过程、化学气相沉淀法制备的样品的很好的红外光谱，拉曼光谱和中子非弹性散射的数据。NMR、ESR 和真空紫外光谱仍是非常有用的辅助技术，尽管缺乏明确的解释，但已发表了高分辨率透过的电子显微图谱。

### 4.6.2 局部结构

#### 4.6.2.1 衍射数据

所得到的实验数据足以直接形成一种直到第二邻近值的结构的合理的清晰的描述。Wright（1988）引用了与中子相关函数的头二个峰值相吻合的数值，得到的数值引用如下：

| | $\langle R_1\rangle$/nm | $\sigma_1$/nm | N |
|---|---|---|---|
| Si—O | $0.1608\pm4\times10^{-4}$ | $4.7\times10^{-13}$ | $3.85\pm0.16$ |
| O—O | $0.2626\pm6\times10^{-4}$ | $9.1\times10^{-3}$ | $5.94\pm0.25$ |

若假设键长和键角变化没有关联，则 Si 的键角为109.7±0.6°，其标准偏差为4.5°。从 Griscom（1977）等人的 ESR 数据中得到的 $\sigma(\theta)$ 的值远低于它，约为0.6°。氧键的平均和标准偏差具有很大的不确定性：这里，我们引用 Mozzi 和 Warren 的数值，$\langle\varepsilon\rangle=144°$，$\sigma\langle\varepsilon\rangle=15°$，Da Silva 等人（1975）对这些数据提出疑问，她们认为 Mozzi 和 Warren 的数据可用最可能的152°的氧键角来解释。Coombs 等人（1985）和 Galeener（1985）相继对这个结论提出疑问，前者指出用 Da Silva 等的方法所计算的一个完整的键角分布，实际上其峰值在144°。

4.6.2.2 辅助技术

振动光谱清楚的表明局部的硅氧单元的对称性是像在大多数结晶的 $SiO_2$ 多晶型中那样的四面体对称，而不是像在高压相超石英中所看到的八面体对称。从幻角 NMR 中可以获得相似的结论。所有的四个氧围绕着 Si 形成桥(例如形成 $Q^4$)，观察到的化学偏移为 112ppm，几乎与结晶磷石英的值相等，而与高磷含量的磷硅酸盐玻璃(Dupree 等人，1987)和硅为八面体配位的结晶 $SiP_2O_7$ 中所观察到的213ppm 的值不大一致。

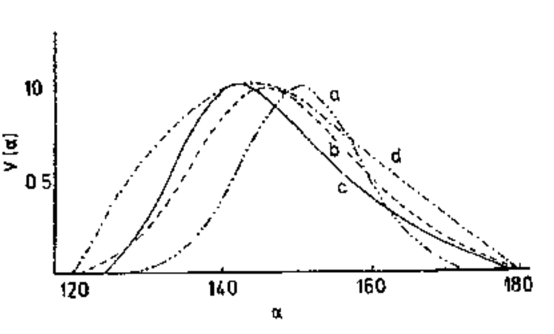


图4-40 氧键角分布 $V(\alpha)$ 的各种估计值。a.—c. 根据 NMR 推得；d. 来自X射线数据(Pettifer 等，1988)

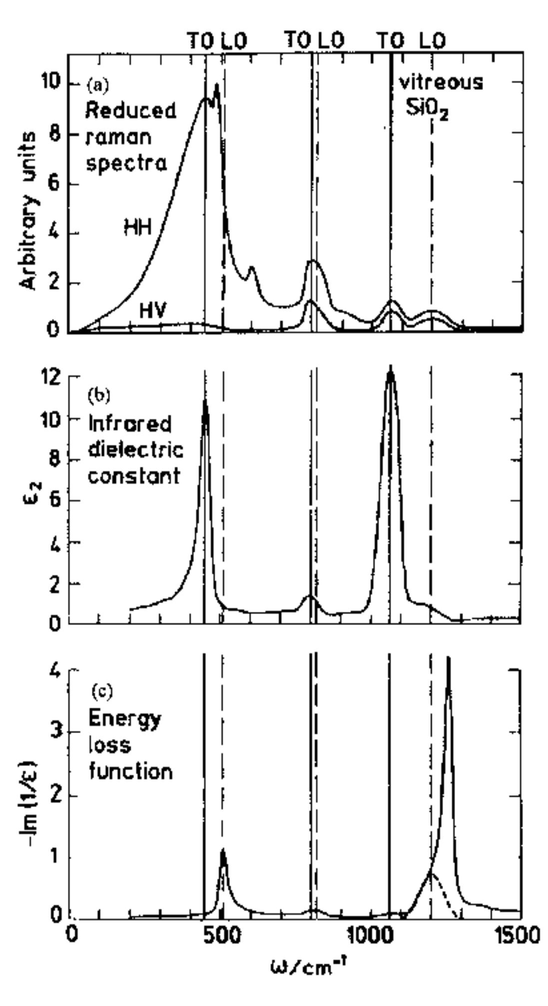


图4-41 (a)非晶态 $SiO_2$ 的简化 Raman 光谱；(b)介电常数的虚部 $\varepsilon_2 = \mathrm{Im}(\varepsilon)$；(c)能量损失函数 $-\mathrm{Im}(1/\varepsilon)$ 的比较。$\varepsilon_2$ 和损失函数中的峰值分别代表横向和纵向光振荡的频率(Galeener 等，1983)

幻角 NMR 也被用来确定非晶态 $SiO_2$ 中氧键角的分布。有些模型中 $^{29}Si$ 的化学偏移与氧的键角有关(通过 Si—O 叠加成整体，或将 S 轨道加入到 O 杂化轨道中去)。Pettifer 等(1988)重新评述了每个模型的实验数据及其解释，结果见图4-40。对氧的平均键角的估计存在着显著的偏差，从151°到142°。在分布的宽度上偏差更大。由 NMR 数据所得到的分布比由 Mozzi 和 Warren 的 X 射线数据得到的分布明显地窄得多。

·p. 240·

### 4.6.3 中程结构

非晶态 $SiO_2$ 的 X 射线或中子散射数据在大约 $15nm^{-1}$ 处有一个显著特征。在结晶模型的本质中，这个特征与 $r = 2\pi/15 = 0.42nm$ 处的原子间的一个重要作用相关，这可能归因于预取的层间距离或环的尺寸。对于这“第一个突变衍射峰”——硫属化合物玻璃，如非晶 $GeSe_2$ 的 $S(Q)$ 的常见特征的解释(见图4-34)目前尚有争论，原因就在于它们不易在模型中再现。非晶态 $SiO_2$ 的红外光谱可以看成是由无序状态施加的晶体动量选择作用被破坏的表现。其次，在拉曼光谱中 $495cm^{-1}$，$605cm^{-1}$ 和 $1200cm^{-1}$ 处可以看到一些突变线，图4 41。由于这些特征在某种意义上来说可被认为是“极限”模式，是中

子轰击造成的密度变化，或是在溶胶-凝胶制备中，通过单元物质的浓缩制成的玻璃中的聚合程度，因而，它们经常被认为是“缺陷”模式，而不是 $SiO_2$“晶格”的本质振动。Galeener 在其大量的论文中(见 Galeener 等人，1983)提出了将这些模式看作3节和4节 Si—O 环的特征的讨论。Phillips(1982)将这些模式看作缺陷模式，这与在他的微次晶模型中假定的非桥氧原子有关，关子这二点的讨论在第4.6.4.2节中展开。

•p.241•

许多作者发表了 $SiO_2$的电子显微照片。Zarzychi 和 Mezard(1962)、Zarzychi(1970)发表了一系列 $SiO_2$和其它以实时电子束辐射形成的细丝形状的玻璃的中分辨率显微照片。畴状结构可以在几个毫微米的范围内被观察到，对此，Phillips(1982)已经按照他的晶粒模型进行了解释(见第4.6.4.1节)。Gaskell 和 Mistry(1978)展示了由单分子物质溶液中的析出和 $SiCl_4$的高温水解作用制成的颗粒状 $SiO_2$的亮场图像。还有一些证据表明，在高温材料中相干衍射畴具有约1nm 的规模，而低温样品显示出更大范围的有序性。

### 4.6.4 无规则网络模型

Bell 和 Dean 的模型是非晶态 $SiO_2$的典型的物理模型。模型包括614个原子，用手工制成，并用光学计量进行配位(Bell 和 Dean，1972)。除了模拟 X 射线和中子散射数据外，作者还计算了振动光谱和构型焓。图4-42示出了计算出来的径向分布函数。

这种模型也被用来作为能量最小结构的设计基础。Gaskell 和 Tarrant(1980)报道了几种模型的静态特性的详尽的计算，这些模型在 Keating 势能下是松弛的，带有不同的氧键角以及固定和自由的边界。计算值包括热增宽的估计值，终点的波动可以用 Mozzi 和 Warren(1969)的描述来模拟。就在最近，Robertson 和 Moss(1988)进行了类似的计算。

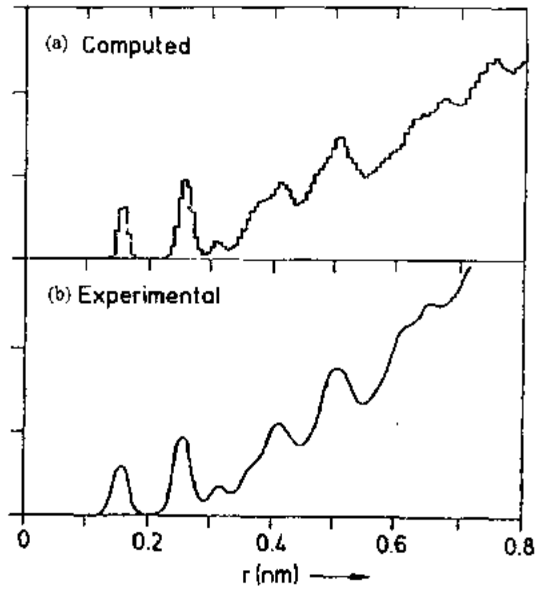



图4-42 非晶 $SiO_2$的计算和实验径向分布函数(Bell 和 Dean，1972)

•p.242•

Evans 等(1983)对包括 Bell 和 Dean 的模型在内的非晶态 $SiO_2$网络模型作了相当全面的研究。特别是通过在硅格点的中间位置增加 O 的方式改进了四种现有的非晶态四面体半导体模型。Gaskell(1975)的多重四而体模型也进行了类似的改进。所有的模型在相同的 Keating 势能下都是松弛的，图4-43示出了与 Wright 和 Sinclair(1985)的中子散射实验数据相比较的情况。这项工作的结果表明所有的模型都能与实验数据比较好的吻合：没有一种能充分的吻合。所有模型都不能再现实验所得的密度，有多于4%的模型过于致密。此外，计算出来的焓太小，因子范围为2--7。特别地，0.4nm 附近的 Si-O(2)分布的形状不满足于所有的模型。Evans 等人分析了其中的原因，并指出氧键角的窄带分布 $\sigma(\epsilon)$，仅为 Mozzi 和 Warren 所得数值的一半，这也反映

出模型的拓扑结构中的不适当之处。但相反，甚至是无规则模型也太过有序了，局部结构的变化太小。多重四面体模型在这方面的相对的成功反映出聚积在模型中的内应变不断增大直到模型内部的受压区域断裂为止。除了这种特殊粒状模型的相对优点之外，还可证明通过引入大的表面应变或用其它的方法成为模型制造过程的重要组成部分。

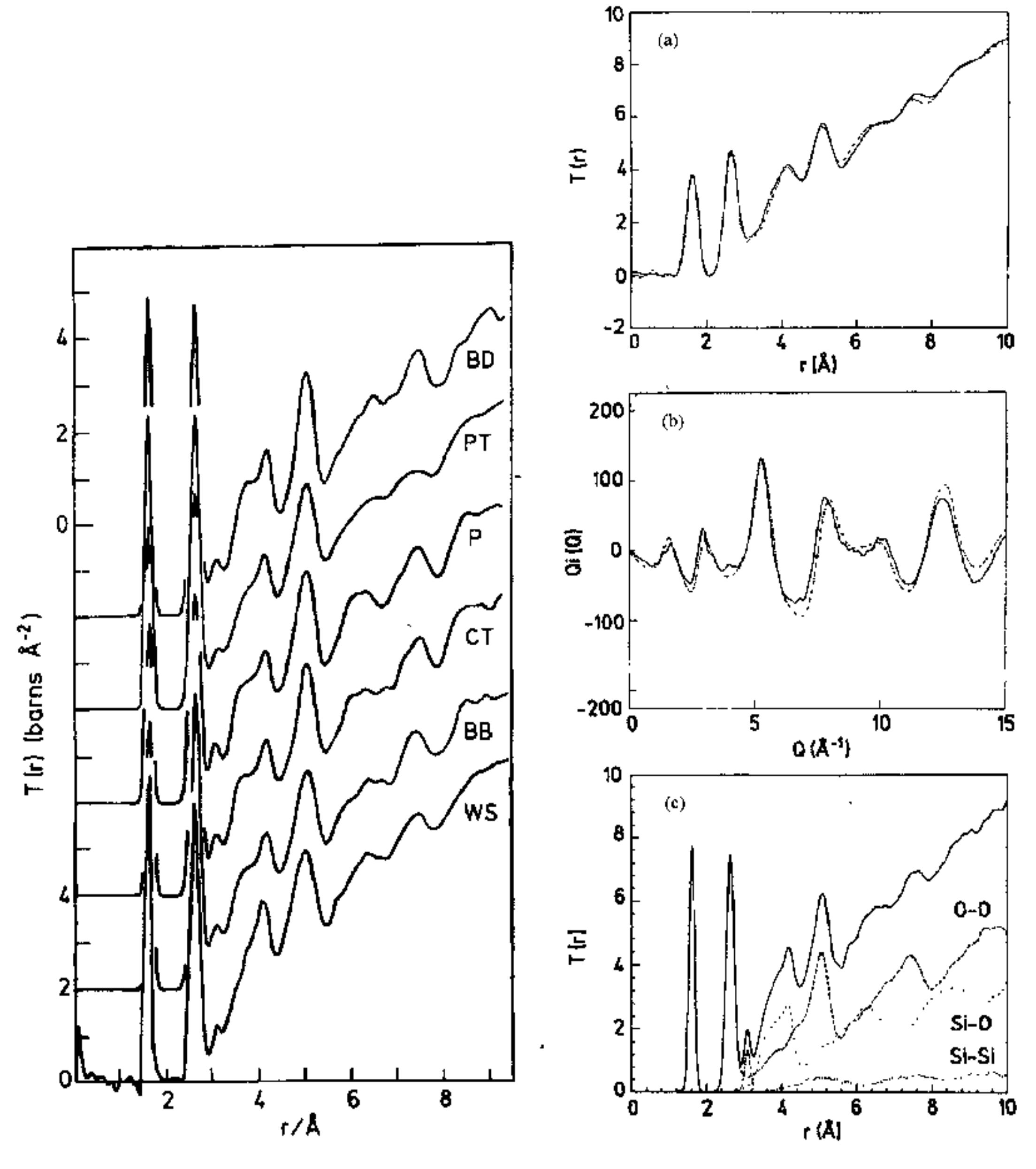



图4-43 几种非晶$SiO_2$模型的计算所得的完全相关函数$T(r)$与Wright和Sinclair1985的实验数据(WS)相比较。模型以加入氧的非晶态四面体半导体的CRN结构为基础。BD＝Bell和Dean；P＝Polk；CT＝Conell和Femkin(偶数环)；BB＝Beeman和Bobbs。PT是具有外加氧的非晶Si或非晶Ge(见图4 7)的聚四面体模型(Evan等，1983)

图4-44 非晶$SiO_2$的计算数据(实线)和实验数据(虚线)。(a)$T(r)$为对计算曲线进行了终端效应，热展宽和模型有限尺寸方面的修正；(b)$Q_i(Q)$为已经作过有限模型尺寸的修正的曲线；(c)从模型中计算得来的完全函数(实线)和组成对偶分布函数，其中包括对有限模型尺寸和热展宽的修正，但具有终端模糊函数的结合式被忽略了

Ching(1982)同样通过在具有周期性边界的 Si 模型中的硅原子中间加入氧制成了非晶态 $SiO_2$和一些低价氧化物 $SiO_x$ 的模型。每单元组织中包含了约170个原子的三种模型用改进的 Keating 势能可以进行构造和能量最小化。可以看到，与测量所得的密度非常吻合，键长与键角接近 Mozzi 和 Warren(1969)所得出的数值。遗憾的是，与 X 射线的实验数据的比较仅仅是定性的，因此模型的精确性不能够完整地判断。

•p. 243•

最近，Gladden(1990)试图制出一种令人满意的、弥补上述模型中的缺陷的非晶态 $SiO_2$模型。她已经制出了包含1—2000个原子的模型，通过将"球和棍"模型的手工制作过程转换成计算机演算，依据诸如最小环的尺寸、平均的氧键角、连接性以及在势能函数(PE)中能级的相对大小等约束条件来进行连续无规则网络(CRN)模型的自动生成。这就要求对参数空间以及与实验数据最相符的参数的描述方面作全面的考查，结果是引人注目的，如图4-44和4-45所示。

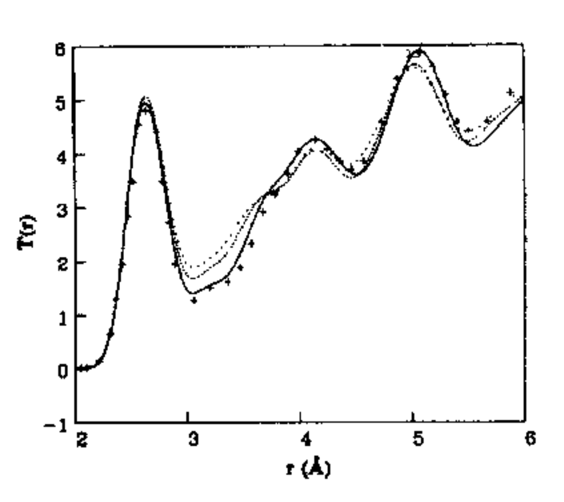



图4-45　三种非晶 $SiO_2$模型在2Å—4Å间的 $T(r)$的具体图形的比较。十字叉表示实验结果数据。虚线，点线和实线分别表示具有最小五个单元的环尺寸和140°、143°、150°氧键角的模型的计算结果(Gladden，1990)

实验数据中值得注意的特殊的特征是 Si-O(2)的分布在0.4nm 处的线形以及迄今为止一直没有充分进行模拟的相干散射函数[$Qi(Q)$]中的第一个尖锐的衍射峰的强度。Gladden 示出了与所选择的150°的平均氧键角和五个 $SiO_2$单元的最小环的尺寸相对应的最佳吻合。这个工作被认为是对非晶态 $SiO_2$的散射数据的最权威的解释之一。

•p. 244•

### 4.6.5　有序模型

#### 4.6.5.1　准晶态模型

Wright 和 Leadbetter(1976)所描述的准晶态模型在第4.2.2.2节中已提及过了。Konnert，Karle 和同事们，以及最近的 Phillips 显然是根据 $SiO_2$多晶型的晶体网络拓扑结构设想了另外二种模型。Konnert，Karle 和同事们根据他们的模型的 X 射线数据总结出第4.4.6.1节中的所述内容，具体表现为 $r^2G(r)$，明显超过了2.0nm 的有序长度。计算数据是由粉末状多晶型物质中所获得的布拉格峰的增宽而得到的，因此在超过1.4nm 时情况并不明显。与实验数据相比较显示出鳞石英晶格的拓扑结构与非晶态二氧化硅的结构最相近。这些晶体模型代表了什么还不完全清楚，Wright 和 Leadbetter(1976)指出对模型本质的误解可能导致其后围绕它的争论。Konnert 和 Karle 1973年提出"一种结构像磷石英那样几乎完全由有序区域组成，……它具有至少20Å的尺寸，高效地键合成类似于双晶的形状，在这种模型中有序区域具有与多晶型物相同的键合拓扑结构，并由于有序区域间的连接面轻微的变形，但是对于微晶边界则没有提及。有序区域间的连接部分在能量和密度

上不会与有序区域有明显的不同"。Konnert 等(1982)还提出了非晶态 $SiO_2$的无规则网络模型的数据(图4-46)。Duffy 等人(1974)建立了以非晶态硅为基础并加入 O 的模型。作者们还列举了相关系数,这样提供了一种拟合良好的定量估算的方法并引证了无规则模型的数值0.91,而相当于磷石英的数值0.83以及一种以方石英为基础的物质的数值0.68。

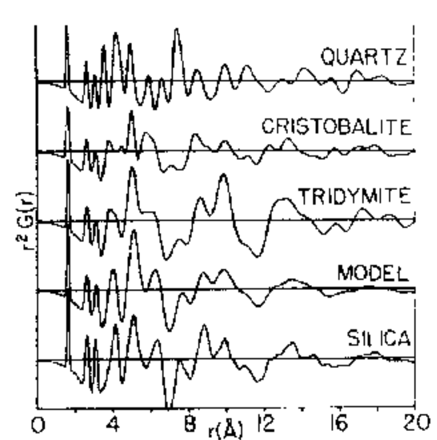



图4-16 以磷石英,方石英,石英的晶体结构为基础的 a-$SiO_2$模型的实验所得数据的比较(Konnert 和 Karle,1973),也列出了以外加 O 的非晶 Si 模型为基础的1412原子结构数据(Model)以及实验数据(SILICA)(Konnert 等,1982)

#### 4.6.5.2 微次晶模型

Phillips(1982)制出了一种以方石英为基础的非晶态 $SiO_2$的模型。尽管它是经过严密的修正而又不缺乏严谨性,一些细节情况仍必须经过重新解释。如前所述,Phillips 论述了由于键合或连接产生的约束,如果那种结构中的自由度数不足,可能会导致"化学有序"的破坏。在 $SiO_2$的情形中,偏离化学有序是指产生了与化学有序区域相分离的表面的非桥氧 $O_s^*$。特别地,"大的表面积(相当于低系数晶面)被几乎当量的 $O_s^*$ 所覆盖,被键合到簇内部作为硅单元,即 $Q_s^* = Si-(O_{1/2})_2$"。"在新近的模型中界面是玻璃结构的固有特征……"在它的原始形态中,Phillips 假设了一种以 β-方石英的微次晶为基础的拓扑结构,其直径一直到6nm,其中20%—25%为 Si 的双键连接(见图4-47)。

·p. 245·

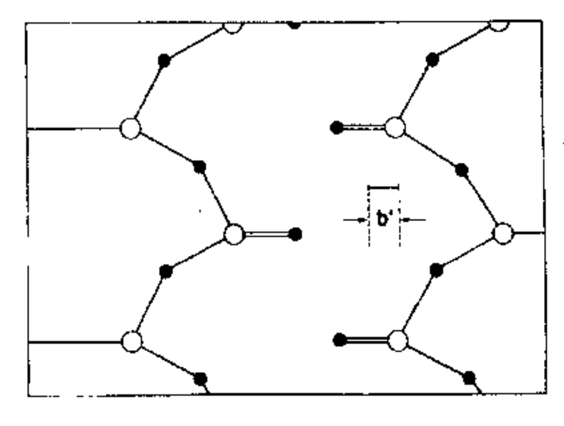



图4-47 由0.37nm 厚的"分子面"的移动以及界面的弛豫而形成方石英的{100}界面的 Phillips 示意图(1982)

关于这种模型的讨论原则上是以振动光谱为依据,而不是衍射数据,并考虑了以下的情况。针对 Galeener 和 Wright(1986)的评论指出,以 β-方石英为基础的准晶体模型不能与 X 射线和中子数据充分吻合,甚至是相应长度为2nm 时也不能吻合。对此,Phillips(1986)指出这样的逐字评论是不恰当的,尤其是对于假设了内部的晶格缺陷——堆积错位(位错)或者1—5nm 尺度的微孪晶为前提来尝试着消除异议。所提出的>Si=O 群也变为有利于形成≡Si—O—O—Si≡组合。

Hosemann 等人(1984,1986)建立了一种引人注意但很少有人能理解的非晶态 $SiO_2$ 模型。一对[$SiO_4$]四面体(图4-48(a))形成了 f.c.c 晶格的基础,其晶格常数为0.715nm(图4-48(b))。为了与密度相吻合,四面体相应地弯曲成与晶轴平行的±22°角。这种晶格的{111}面的间距根据式(4-2)是可以改变的。一种与 X 射线实验数据很好的吻合已经找到,其晶面间的变化常数 $g=0.12$,与包含3—4个{111}面的八面体微次晶相一致,具有1.25nm 的边界长度。玻璃被描绘成由微次晶组成的,具有"平行的定向弯曲的[$SiO_{4/2}$]四

·p. 246·

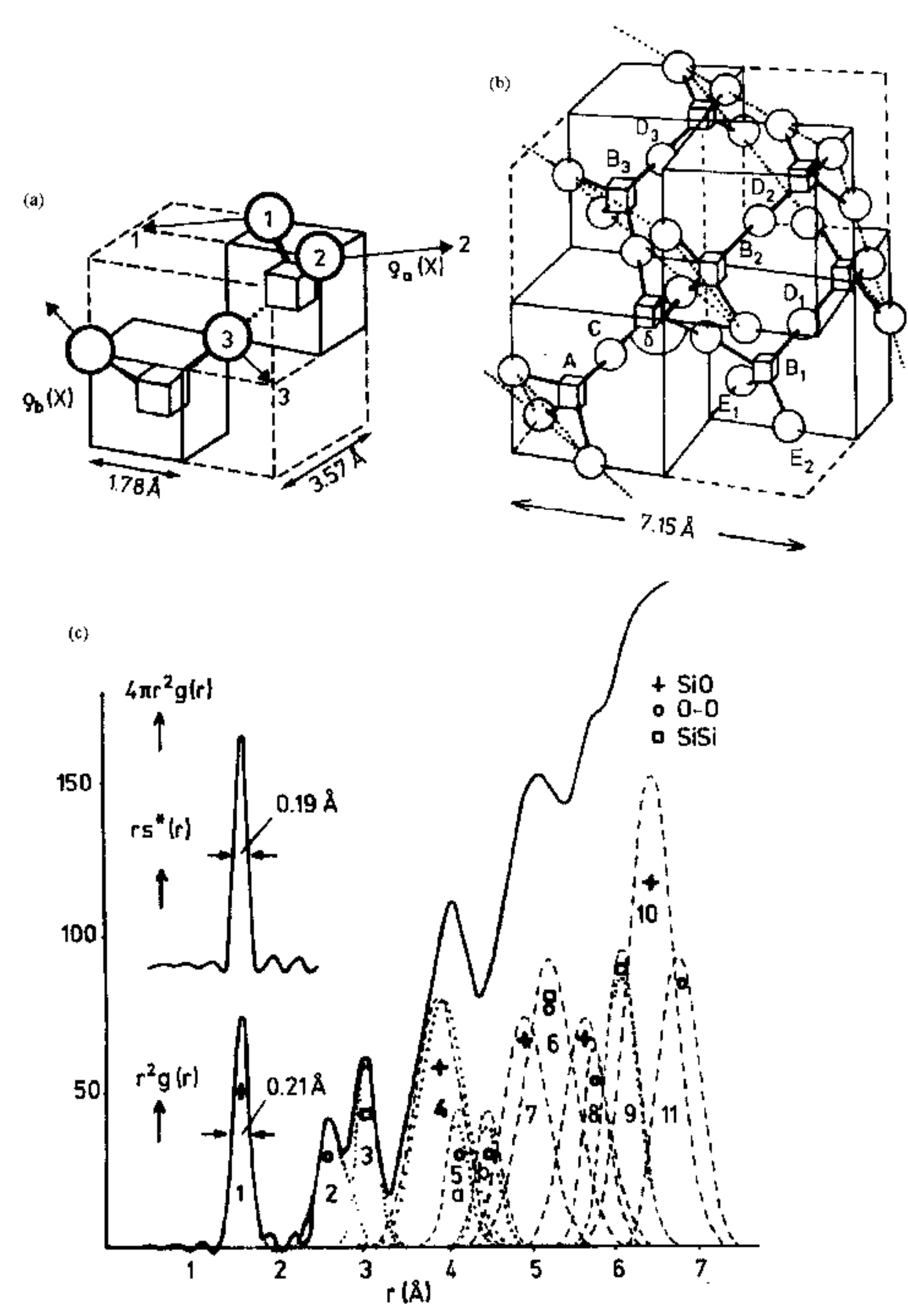



图4-48 (a)Hosemann 等人(1984,1986)假设的由二个硅氧四面体所组成的结构块,它们连接形成(b)的结构;(b)中圆形为O,方形为Si。与 Mozzi 和 Warren1969年所得实验数据相拟合的情形见(c),并显示出部分的成分,其与实验数据的吻合程度"只一实线之差"。(c)中左上的插图显示了峰形状函数,半高度时的全宽为0.19Å,计算的第一个峰宽为0.21Å

面体"被晶粒边界所分隔,由于连接区域中旋转轴的不同定位使得晶粒边界处的变形更大。这种与实验数据的吻合给人深刻的印象,在图4-48(c)中,作者称他们的模型与实验数

据吻合得好到"一实线的厚度之内"。这一畴结构与一些 $SiO_2$的晶态变异作了比较，但与它们都不相同，而与方石英最为相似。

### 4.6.6 动力学特性的模拟

前而已经提到，二氧化硅的振动光谱的一些特征，特别是在偏振拉曼光谱中，没有明显出现任一种 $SiO_2$的晶态形式。在495cm$^{-1}$和605cm$^{-1}$二个拉曼波段处是尖锐的峰(图4-41)，因为它们对制备条件很敏感，且易受辐射损害，因此被称为缺陷波段。

·p. 247·

Galeener(参见1983年 Galeener 的例子)和 Galeener 等人(1983)以及 Phillips(1982)对缺陷波段的解释开始于一种假设，即在一对[$SiO_4$]四面体和无规则网络模型(如 Bell 和 Dean 的模型)的前提下计算振动光谱，与实验中得到的这些模型中的数目和频率不吻合。接着 Phillips(1982)设想将二种缺陷波段分配到包含一个 Si=O 双键的 β-方石英微次晶键合表而上与所假设的"断裂的化学有序相关联的点缺陷或表而氧的局部振动中"。Galeener(1983)提出这样的观点，通过模拟六甲基环二硅氧烷在600cm$^{-1}$附近的振动，表明了其光谱中的附加特征反映了三节环($Si_3O_9$)的存在，以及在480cm$^{-1}$左右具有一拉曼活性波形的八甲基环四硅氧烷反映出的四节环的存在。

这些解释与 Bell(1983)和 Evans(1983)等人的发现并不完全吻合。这些作者们计算了非晶态 $SiO_2$的一些簇状模型的状态振动密度 $g(\omega)$，它们中间都不含三节环，但所得的结论与 Leadbetter 和 Stringfellow(1974)的实验数据较好的吻合。Bell(1982)也计算了红外偏振和非偏振拉曼光谱，并观察了600cm$^{-1}$附近的拉曼和红外活性波形。Evans 等人(1983)也发现了能量最小化的 Bell-Dean 结构在600cm$^{-1}$处的红外活性以及所有模型在600cm$^{-1}$附近的区域中所出现的 $g(\omega)$峰。因此，正如 Bell 所说，问题不在于哪种类型的网络缺陷导致了振动，而在于为什么与实验结果有矛盾，以簇为基础的计算可预见到在600cm$^{-1}$处的红外和非偏振拉曼活性的测量结果。

因此，争论还在继续。

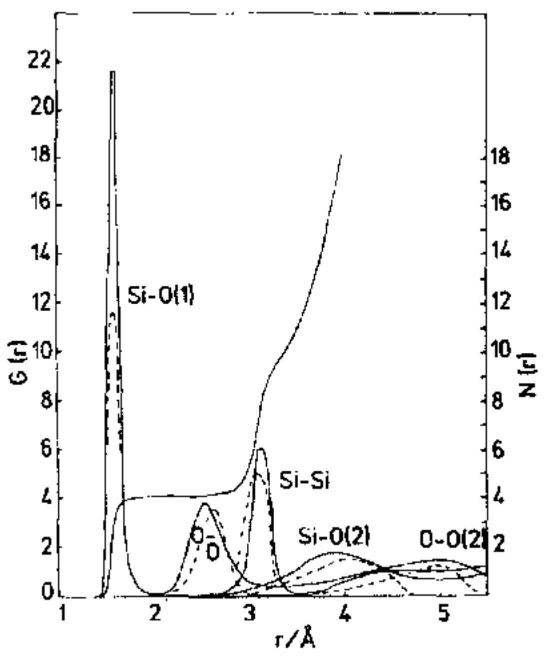



图4-49 Woodcook 等人1976年由分子动力学(MD)模拟所得的 a-$SiO_2$的双体相关函数 $G(r)$(实线)。Mozzi 和 Warren 等人1969年的实验数据见图中虚线，$N(r)$为以 Si 为中心的可能的配位数

### 4.6.7 分子动力学模型

用分子动力学进行非晶态 $SiO_2$静态结构特性的模拟是 Woodcook 首先提出的。一种经过修正的 Born-Mayer-Huggins 函数已被应用，所得到的分布函数示于图4-49。

·p. 248·

Soules(1979，1982)和 Mitra 等人(1982)采用比 Woodcook 等人所用的更大的模型(每个周期性部分有54个分子单元)也

建立了与 $SiO_2$ 的实验所得的 X 射线数据的吻合。例如，Mitra 用尺寸可调的立方形盒子中的375个离子来提供与实验中的室温时的密度的吻合。分子动力学(MD)模拟的结果与实验数据进行了比较，并不想去终止扩展或去热扩散相匹配。与实验数据较好的吻合已有报道，尽管在一些细节上还存在偏差。例如，作者们开始注意到用 Si 的键角的 ±7°的展宽与 ESR 数据 $\sigma=0.6°$ 和中子及 X 射线数据 $\sigma=4.5°$ 相比较。氧的键角分布与 Da Silva 设想的峰值151°相吻合。一些原子具有异常的配位，如3或5配位的 Si，1或3键合的氧。

Kubicki 和 Lasaga(1988)等用与 $H_4SiO_4$ 和 $H_6SiO_7$ 分子的量子力学势能面相配合的离子的和共价的势能参数化模拟了非晶态 $SiO_2$。接着，作者们称，这和 X 射线的实验数据很好的吻合，但有时，第二相邻的配位数的误差达到二倍，最相邻的键长和键角分布的宽度都有明显错误(除了有争议的平均氧角的数值之外)。

·p. 249·

新近 Feuston 和 Garofalini(1988)的一种分子动力学(MD)模拟将 Stillinger-Weber 三体势能用于 $SiO_2$。此结果是早先的计算在二体能级基础上的一个很大的进展，即键角的分布、过配位和配位不足的原子的数目更加真实(图4-50)。

非晶态 $SiO_2$ 的分子动力学模型与技术潜力(或者是他们支持者的主张)相比存在较大差距，至少就真实性而言是这样。没有一种模拟与实验数据吻合的精确度达到少数作者所做的有意义的比较。在早期的工作中，非物理性的势能函数可能是造成不吻合的原因。但是，近来，Feuston 和 Garofalini 用 Stillinger-Weber 三体作用所进行的努力说明了在统计错误内与实验数据相吻合的问题依然存在(图4-50)。

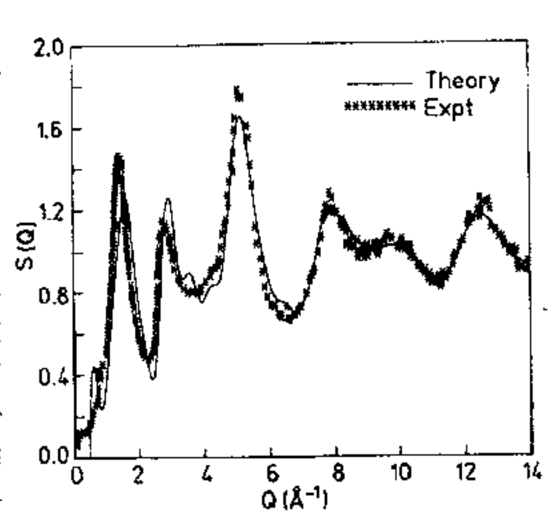



图4-50 Feuston 和 Garofalini(1988)用 Stillinger-weber 势能，包括二体相互作用计算所得的 a-$SiO_2$ 结构系数 $S(Q)$ 与 Misawa 等1980年实验数据相比较

#### 4.6.8 Monte Carlo 模拟

Guttman 和 Rahman(1988)建立了许多非晶态 $SiO_2$ 模型，所用方法的主要步骤包括伴随着能量最小化面进行的相邻位置的随机选择交换，以及在能量改变的估计值的基础上的移动的接受和拒绝。在原始结构中的 $n$ 节环的各种数值的变化以及经过修正的 Keating 势能(PE)项相对大小的改变都试过，一旦能量有效地集中，模型的真实性就通过是否与密度、弹性模量和 $Q(S(Q-1))$ 的实验数据相吻合来测定，特别是注意15$nm^{-1}$附近的第一个尖锐的衍射峰的位置和强度。

最成功的模型(由324原子组成)已经制出，在非晶态 Si 模型中能量被极小化(密度调节至数上适合非晶态 Si)，氧只是在最后阶段才被加入(模型若是以 $SiO_2$ 为基础的话，是不会成功的)。与散射矢量 $Q$-空间数值的吻合情况也是"非常好"的，但最好的实验数据不能在实验统计范围内再现实验数据。观察到具有3节 Si-O 环的模型不充分地再现了实验中的低 $Q$ 特征，面在每10个 Si 具有多于1个4节环的模型中，在低 $Q$ 时的错误也是明显的。

Keen 和 McGreery（1990）用"Reverse Monte-Carlo"规则提出了一种非晶态 $SiO_2$的结构模拟。在第4.4.5节中概述的方法，选取任意的原始结构，在这里是指在一个周期性的长度为3.4nm 的立方形盒中具有2596个原子，原子是任意选择和移动的，以减少模型的结构因数和由相同样品的 X 射线和中子散射测试所获得的结果之间的加权误差。在各阶段中都不包含高能级。结果见图4-51，给人深刻的印象。由模型得出的结构参数与"直接"得出的结果相近。但是作者们对3.7配位数的 Si-O 的低数值引起了注意。尽管发现在分布上具有明显的展宽，但氧的平均键角141°与 Mozzi 和 Warren（1969）得出的数值仍能很好吻合，同样，Si 的键角分布也是如此。Si-Si-Si 角的分布显示出在60°处有一个明显的峰，这与结构预测中所观察到的3节环相对应。这些环与衍射数据并没有不一致，还注意到了在其它许多结构规则中是如何应用附加约束的。特别是 Gladden（1990）的规则导致了许多重要的不同类型的模型。

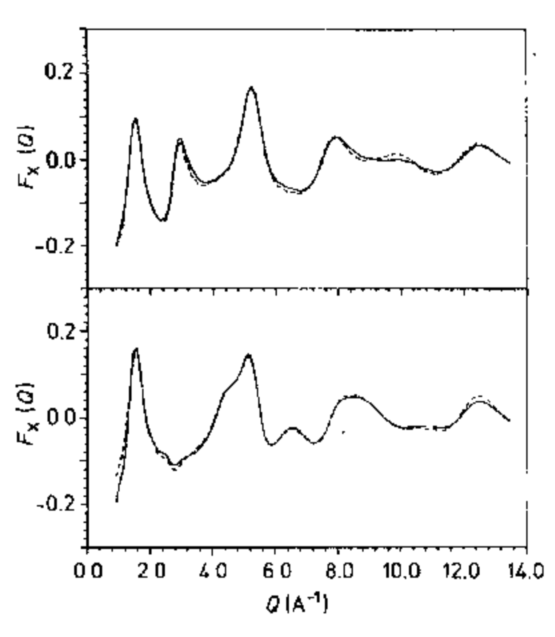



图4-51 用 Reverse Monte Carlo 方法计算得到的 a-$SiO_2$的中子和 X 射线结构系数（图中实线）。虚线表示实验所得中子和 X 射线数据（Keen 和 McGreery，1990）

这项工作当然是将精力集中于由非晶态固体的衍射数据所获得的有限的信息上，加上先前的一些其它的知识，这些工作已延伸到不真实的结构中。

## 4.7 二元碱金属和碱土金属的硅酸盐、硼酸盐和磷酸盐

### 4.7.1 见解

·p. 250·

这些玻璃在各研究院的科学家中可能不是最流行的。它们组成的复杂性导致了结构研究的必然的困难和不确定性。但是它可以经过人工模拟去除这些方面。硅酸盐、硼酸盐、铝硅酸盐以及不是最常用的磷酸盐形成了现代玻璃工业的基础。此外，离子氧化物玻璃这一类所代表的是地球科学中最重要的部分。因此，有理由去确立我们现今所掌握的这些材料的情况以及怎样才能将它并入我们通常对玻璃结构的理解中。

第4.1.4节中概述了玻璃结构中所能讨论的各个方面，如：位置和组成的有序化，局部的对称性和配位，网络的拓扑结构、形成等等。每个方面的特征在二元氧化物玻璃中都引起了注意。但在这一部分中，我们着眼于二个相互交织的方面。首先，围绕着一个碱金属或碱土金属的局部结构，特别重要是这可能是中程结构。要强调这个课题的原因已在第

4.2.3节中提出。如果观察到紧密堆积区域中的局部有序，那么局部结构单元是高度互连的，如果与最相邻的元素连接的键的方向性不强，则第4.2.3中的讨论表明所发现的局部有序是一种中程有序的结果。围绕着阳离子"网络修正体"(网络外体)，如 Li,Na,Mg,Ca 和可能的三价元素的局部有序，给出了关于远大于最邻近键长尺度下有序程度的信息。

其次，我们认为一些主要通过核磁共振(NMR)进行的离子分布确实存在于玻璃中。

这些问题将注意力集中到扩展 Warren-Zachariasen 模型中的固有的无规则特性的范围上，以显示了真正的非晶态材料的结构。我不了解氧化物玻璃的 Warren-Zachariasen 模型的现代重新陈述的内容，但与下述的观点意见一致。像 Si,B,P 等元素，与氧键合构成了伸展的网络，这种元素称"网络形成体"。碱金属、碱土金属和类似的元素(这里用 M 表示)调整着连接，这决定了网络的尺寸。B—O,P—O,Si—O 键被认为是最强的，具有最好的定向性，大多为共价键，也许，在另一方面，网络修正体 M—O 的连接却被认为是弱的，并具有各向同性的对偶力。通过与相应的可能出现各种配位的 M—O 相对比可以充分的了解 Si 的环境。此外，在 Warren-Zachariasen 图中的 M—M 分布被看作是无规则的，这主要是由成分决定的，尽管是像 Zachariasen 在他以前的文章中(1932)所指的那样，通常过于简单地将 M 离子看作是填入硅骨架的适当空穴中以满足配位和 Si 与 O 键合的需要。

·p.251·

### 4.7.2 氧化物玻璃中围绕"网络修正体"的局部结构

#### 4.7.2.1 衍射和扩展的 X 射线吸收光谱精细结构分析(EXAFS)数据

主要困难是在氧化物玻璃中建立围绕 Li,Na,Mg,Ca 等原子的结构，这是因为 M—O,M—Si 特别是 M—M 的连接关系一般对整个 X 射线散射或中子散射的强度只给出很弱的分布，这是根据式(4-19)中填充因数与浓度及原子散射因数的函数关系得出的，因此对于较轻的元素，M—M 的连接关系实际上在 X 射线散射中是看不到的。此外，M—O 的第一个和更相邻的峰常位于与连接更紧密的 O—O 关系相似的距离处。

在早期的工作中，一些见解是通过比较含有二种具有相似化学性质的离子的样品(假定它们是经过同形置换的)的散射数据的不同而获得的。Urnes 和同事们(如 Hanssen 和 Urnes,1978)用 Si/Ge 替代来确定 $K_2O$-$SiO_2$和 $Cs_2O$-$SiO_2$玻璃的特性。以及根据 X 射线和中子原子散射因数的不同来确定硅酸盐中的特性(Urnes 等人,1978)。

Waseda 和 Suito(1976,1977)对硅酸盐玻璃和熔体进行了特别详尽的测定，但工作可能没有得到应有的重视，直到后来发表了结果(Waseda,1980)。在 Li,Na,K(每个)系列各8个成份的硅酸盐玻璃中获得了一直到 $Q_{max}=170nm^{-1}$的 X 射线和中子散射数据，这些数据都是由室温下的玻璃和熔体中获得的。此外，也对 CaO-$SiO_2$,MgO-$SiO_2$和 FeO-$SiO_2$系列的熔体进行了 X 射线散射的测量(Waseda,1980)。结构参数通过与由修正的 Debye 方程得到的空间互易数据的吻合来估算。发现配位数随着含量而略有变化，在硅酸盐成分中近似数据为：Li—O 4,Na—O 6,K—O 8,Mg—O 5和 Ca—O 7(也见表4-1)。

**表4-1　硅酸盐和磷酸盐玻璃的局部结构参数**

| 键 | M—O键/nm | σ/nm | 配位数 | 成分 | 参考文献 | 所用测试技术 | 说明 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Li—O | 0.207±0.001 | 0.010 | 3.9±0.3 | $Li_2Si_2O_5$ | Waseda 等(1977) | X,N | 6种其它玻璃中熔体 |
| Li—O | 0.20 | — | — | $Li_2Si_2O_5$ | Misawa 等(1980) | N | $Q_{max}=480nm^{-1}$ |
| Li—O | 0.212 | 0.009 | 4 | $Li_2SiO_3$ | Yasui 等(1983) | X | 拟合的数据 |
| Na—O | 0.240 | 0.012 | 5 | $\alpha$-$Na_2Si_2O_5$ | | X | 晶体数据 |
| Na—O | 0.235±0.001 | 0.010 | 6.0 | $Na_2Si_2O_5$ | Waseda 等(1977) | X,N | 6种其它玻璃和熔体 |
| Na—O | 0.24 | — | — | $Na_2Si_2O_5$ | Misawa 等(1980) | N | |
| Na—O | 0.23(0)±0.003 | 0.007 | 5±0.5 | $Na_2Si_2O_5$ | Greaves 等(1981) | E | |
| Na—O | 0.24(3)±0.003 | 0.012 | 2±0.5 | $Na_2CaSi_5O_{12}$ | Greaves 等(1981) | E | |
| Na—O | 0.241 | 0.02 | 5.0 | $Na_2Si_2O_5$ | Ueno 等(1981) | N | σ值由 Gaskell 估算 |
| Na—O | 0.240 | 0.004 | 4.0 | $Na_2SiO_3$ | Yasui 等(1983) | X | 拟合而得出的σ的二个估计值 |
| Na—O | 0.247 | 0.015 | 5 | | Yasui 等(1983) | | |
| Na—O | 0.261 | 0.010 | 6.4 | $Na_2Si_2O_5$ | McKeown 等(1985) | E | |
| Na—O | 0.262 | 0.015 | 5.1 | $KNa_3(AlSiO_4)_4$ | McKeown 等(1985) | E | 霞石玻璃 |
| Na—O | 0.257 | 0.019 | 5.5 | $KNa_3(AlSiO_4)_4$ | McKeown 等(1985) | | 霞石晶体 |
| Na—O | 0.260 | 0.015 | 7.6 | $Na_2Si_3O_7$ | McKeown 等(1985) | | 霞石晶体 |
| K—O | 0.25(6) | — | 5 | $KCsSi_2O_5$ | Greaves(1989) | E | |
| K—O | 0.300±0.002 | 0.013 | 8.9+0.9 | $KAlSi_3O_8$ | Jackson 等 | E | 正长石玻璃 |
| K—O | 0.303±0.002 | 0.015 | 9.6+1.0 | $Na_{0.3}K_{0.7}AlSi_3O_8$ | Jackson 等 | E | |
| K—O | 0.306+0.002 | 0.015 | 10.4+1.0 | $Na_{0.5}K_{0.5}AlSi_3O_8$ | Jackson 等 | E | |
| K—O | 0.302±0.002 | 0.013 | 9.5+1.0 | $Na_{0.3}K_{0.7}AlSi_3O_8$ | Jackson 等 | E | |
| K—O | 0.278 | 0.0035 | 5 | $K_2SiO_3$ | Yasui 等(1983) | X | |
| K—O | 0.288 | 0.023 | 6 | $K_2SiO_3$ | Yasui 等(1983) | | |
| Cs—O | 0.308 | 0.015 | 5 | $Cs_2SiO_3$ | Yasui 等(1983) | X | |
| Cs—O | 0.318 | 0.028 | 6 | $Cs_2SiO_3$ | Yasui 等(1983) | | |
| Cs—O | 0.30(0) | — | 5 | $KCsSi_2O_5$ | Greaves(1989) | E | |
| Ca—O | 0.243±0.001 | 0.016 | 6.8±0.3 | $(CaO)_{0.45}(SiO_2)_{0.55}$ | Waseda(1980) | X | 也为熔体数据 |
| Ca—O | 0.241±0.001 | 0.013 | 6.9±0.3 | $(CaO)_{0.45}(SiO_2)_{0.55}$ | Waseda(1980) | N | |
| Ca—O | 0.241 | 0.01 | 6 | $CaSiO_3$ | Yin 等(1983,1986) | X | 用晶体模型拟合 |
| Ca—O | 0.237 | 0.012 | 6.15±0.17 | $(CaO)_{0.48}(SiO_2)_{0.49}(Al_2O_3)_{0.03}$ | Eckersley 等(1988) | N | 同位素置换 |
| Ca—O | 0.237 | — | 5.40±0.18 | $Ca(PO_3)_2$ | Matsubara 等(1989) | X | 其他成份的报道 |
| Ca—O | 0.264 | 0.022 | 7 | $CaAl_2Si_2O_8$ | Binsted 等(1985) | E | 不对称峰 |
| Ca—O | 0.263 | 0.023 | 8 | $CaMgSi_2O_6$ | Binsted 等(1985) | E | 不对称峰—取平均值 |
| Mg—O | 0.214±0.001 | 0.011 | 4.5 | $MgSiO_3$ | Waseda(1980) | X | 也为熔体数据 |
| Mg—O | 0.251 | 0.012 | 4.7 | $Mg(PO_3)_2$ | Matz 等(1988) | N | σ因能级增宽而修正 |
| Mg—O | 0.203 | — | 4.3±0.21 | $Mg(PO_3)_2$ | Matsubara 等(1988) | X | 其它成分的报道 |
| Sr—O | 0.192 | 0.009 | 1.55 | $Sr(PO_3)_2$ | Matz 等(1988) | N | σ因能级增宽而修正 |
| Ba—O | 0.276 | 0.014 | 8.07 | $Ba(PO_3)_2$ | Matz 等(1988) | N | σ因能级增宽而修正 |
| Zn—O | 0.192 | 0.01 | 3.75 | $Zn(PO_3)_2$ | Matz 等(1988) | N | σ因能级增宽而修正 |
| Zn—O | 0.195 | — | 4.0±0.18 | $Zn(PO_3)_2$ | Matsubara 等(1988) | X | 其它成分的报道 |
| Zn—O | 0.207 | 0.13(2) | 5 | $Zn(PO_3)_2$ | Musini 等(1989) | X | 也为$(ZnCu)(PO_3)_2$ |

注:E:扩展 X 射线吸收精细结构;N:中子散射;X:X 射线散射。

Misawa 等人(1980)用脉冲中子散射技术研究了 $SiO_2$,$Li_2O\cdot 2SiO_2$和 $Na_2O\cdot 2SiO_2$以及 Li/Na 混合的玻璃,一直到 $Q_{max}=480nm^{-1}$,但没有真正试图去详细地分析 M—O 的分布,除了明显的峰的位置之外,如0.20和0.24nm 处分别为 Li—O,Na—O 的峰。Ueno 和 Suzuki(1981)的更进一步的关于非晶态 $Na_2Si_2O_5$的研究($Q_{max}=300nm^{-1}$)的文章,报道了配位数为5的 Na—O 峰在0.241nm 处,这与晶相 $Na_2Si_2O_5$的数值(0.241nm,5配位)很好地相吻合。

·p.252·

同样是在1981年,Greaves 等人报道了用 EXAFS 研究非晶态 $Na_2Si_2O_5$和其它的含 Na 的玻璃。这代表了第一次将软 X 射线单色仪用于同步回旋加速器以获得氧化物玻璃中的轻元素的"特定元素"局部结构的情况(图4-52)。Na—O 的平均键长为0.23nm,其 $\sigma=0.004nm$,配位数为5±0.5。文章标志着由 Greaves 和同事们对在学术上的、商业上的和地质上都具有重要性的氧化物玻璃中围绕修正体元素的局部结构所进行一系列引人注目的测量开端(见 Greaves,1990)。Brown 和同事们进行了类似的 EXAFS 研究,主要是与玻璃有关,与地球科学相关的研究。一些 EXAFS 的结果列于表4-1。

图4-52 由傅立叶变换得到的以 Na 为中心的原子分布校正的 Na 的 EXAFS 图。(a)玻璃态的 Na 的二硅酸盐;(b)Na-Ca-Si 玻璃(Greaves 等,1981)

·p.253·

Greaves 和同事们所得的结果与 Brown 等人(1986)的结果存在着一些明显的分歧,特别是在关于围绕 Na 和 K 的局部结构。其中一部分可能是由于所选择的样品的成分不同而造成的,但是 $Na_2Si_2O_5$的数据不能这样解释。这些不同更大的可能是由于偶然的成分变化或实验技术的不同(传导或完全击穿),也或者甚至是数据分析过程中的系统误差的结果。

·p.254·

许多氧化物玻璃中的网络修正体的 X 射线和中子散射研究是依靠一些模型,由 Si—O,O—O 关系所决定的全数射数据来求得较弱的 M—O,M—Si 的关系。因此,许多结果是相对不精确的;特别是配位数和 $\sigma$ 值要受到较大的误差,最主要是包含低原子序数的 M 元素的 X 射线散射测量的误差的影响。但在一些较重的二价元素如 Zn,Cu 等的磷酸盐中情况是很好的,产生相应大的 X 射线散射。M—O 峰位于0.15nm 处的 P—O 关系和0.25nm 处的第一个 O—O 峰间的空隙中。Matz 等(1988)报道了 Zn,Ca,Sr,Ba 的偏磷酸盐的中子数据($Q_{max}=180nm^{-1}$),Matsubara 等(1988)报道了 Mg,Zn,Ca 的偏磷酸盐的 X 射线数据($Q_{max}=150nm^{-1}$)。Musinu 等(1989)通过 X 射线散射($Q_{max}=150nm^{-1}$)同时研究了 Zn 的偏磷酸以及 Cu,Zn 混合的偏磷酸盐。结果见表4-1。

正如一些 EXAFS 数据的情况一样，最后三项测试显示，已观察到轮廓分明的 M—O 第一配位层。一般地，Zn—O 或 M—O 键长度的 $\sigma$ 大约为0.011nm，这个数值要比 P—O 峰的值大2.5倍，但是 M—O 在晶体中的分布几乎是一样地宽，如在 $Zn(PO_3)_2$ 中 $\sigma$ = 0.012nm。但是除去测量的估算误差之外，在配位数上存在着明显的误差。这样 Zn—O 的配位数有三个，分别为3.75(Matz 等人，1988)，3.90(Matsubara 等人，1988)和5.0(Musinu 等人，1989)。在晶相 $Zn(PO_3)_2$中，Zn 的配位数是6。在非晶态 $Mg(PO_3)_2$中的 Mg—O 键长度的二个数据组间也存在着出人意料的不同，Ca—O 键的情形更容易理解，因为这个峰在中子或 X 射线数据中都难以分辨。

Geere 等人(1983)，和 Binsted 等人(1985)报道了 Ca 在硅酸盐玻璃中的 EXAFS 数据，后者更为全面，其结果(图4-53)显示非晶态 $CaAl_2Si_2O_8$和非晶态 $CaMgSi_2O_6$的双体分布函数极不对称，并且可由从0.235到0.31nm 的7—8个高斯组分来合成，其标准偏差为：$CaAl_2Si_2O_8$ 0.021nm 和 $CaMgSi_2O_6$ 0.019nm。

•p. 255•

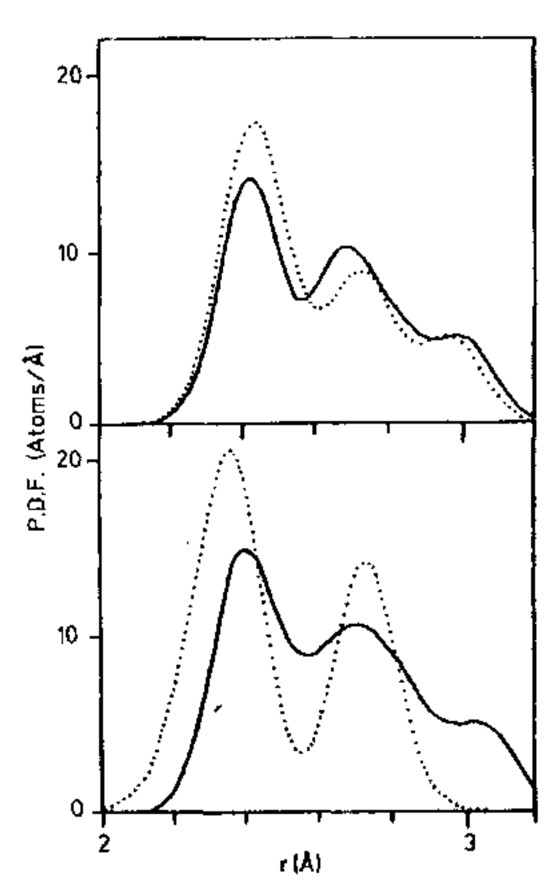



图4-53 通过曲线拟合 Ca，K 层的 EXAFS 数据获得非晶硅酸盐和铝硅酸盐中的 Ca—O 的双体分布函数。每个 Ca—O 的距离按热系数 $\sigma$=0.0085nm 而扩展。图中显示的是成份为钙长石($CaAl_2Si_2O_8$)(上图)和透辉石($CaMgSi_2O_6$)(下图)的玻璃。点线为晶体钙长石和透辉石的双体分布函数(Binsted 等，1985)

Eckersley 等人(1988)在硅酸钙玻璃的中子散射研究中用了钙同位素置换的方法，同时在玻璃中少量掺杂了 $Al_2O_3$以降低熔体冷却时的析晶可能性。结果示于图4-54，显示出围绕 Ca 的6.15个 O 的轮廓分明的第一相邻壳层，其平均键长为0.237nm，与晶相 $CaSiO_3$中的数值基本相同，其分布也是相当窄的。数据与高斯峰相吻合显示出了围绕 Ca 的85%的 O 的有序的环境，这些 O 位于0.237nm 处的峰的中心，具有一个0.012nm 的标准偏差。剩余的 O 分布数从0.25nm 扩展到0.285nm。因此，这说明在这种玻璃中围绕 Ca 的配位多面体就如同晶相 $CaSiO_3$中的八面体。

这里不讨论在 Warren-Zachariasen 骨架结构中可归入网络修正体的过渡金属和其它多配位元素的环境。研究已有了较长历史，特别是通过光谱学进行研究。一般地，第一个峰出现在相应于晶体的相似的位置，但 EXAFS 数据显示有一些缩短。Calas 和 Petiau(1983)对此进行了全面的评论。近期的结果融合了中子散射、同位素置换和 X 射线吸收光谱(XAS)，给这一领域带来了成功的希望。Yarker 等人(1986)用 $^{46}Ti$ 和 $^{48}Ti$ 的置换测量了 $K_2O \cdot TiO_2 \cdot 2SiO_2$玻璃的散射强度($Q_{max}$ = 300nm$^{-1}$)。Ti—O 峰分裂为分别位于

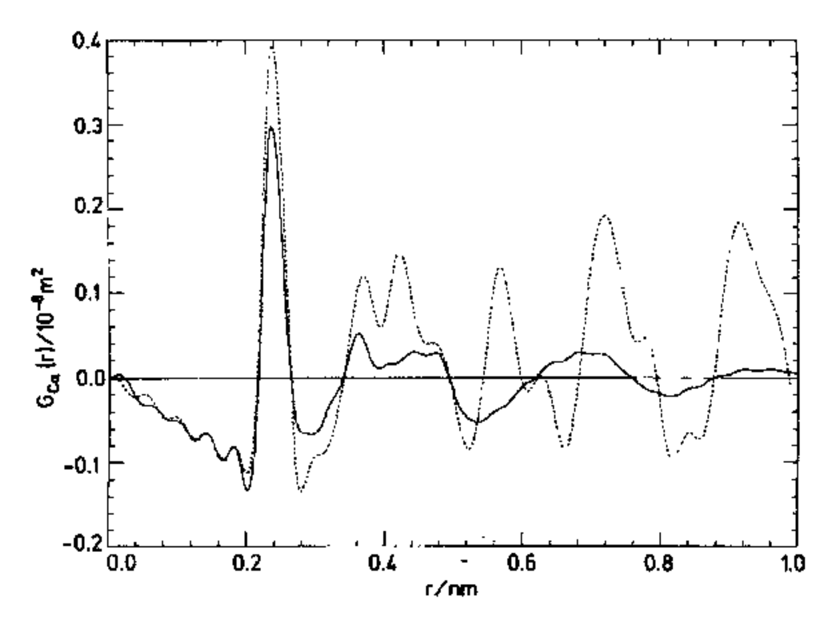



图4-54　以 Ca 原子为中心的双体分布函数 $G_{Ca}(r)$（实线）。虚线表示用高斯扩展参数 $\sigma$ 计算的晶体 $CaSiO_3$ 的数据，其中 $\sigma=0.01$nm 对应第一个峰（CaO），$\sigma=0.02$nm 对应其余的峰。晶体的数据用 SINC 函数进行了回旋处理以再次形成终端波动，通过斜截傅立叶变换引入到实验数据中（Eckersley 等，1988）

0.165nm 和0.196nm 处（与在 $Na_2TiSiO_5$ 晶体中观察到的距离相似），第一个峰的偏差 $\sigma$ 的值（已对终端扩宽 $6\times10^{-4}\pm2\times10^{-3}$nm 进行校正）实际上为0，第二个峰的偏差为0.01 ±0.001nm。在这种玻璃中 Ti 离子的环境非常明确。

·p. 256·

氧化物玻璃中围绕"修正体"离子的局部结构的结果总结如下：实验数据明确的显示出甚至像 Na 这样具有很弱的键的元素也具有轮廓相当分明的氧的第一壳层。通过与晶体的比较取得的围绕所给定原子格位的无序的扩展将会获得很大的成功。这样，如果对实验测得的 $\sigma$ 值进行终端扩展和热扩宽校正，得出静态扩宽参数 $\sigma_s$，又如果 $\sigma_c$ 是晶体中相关分布的标准偏差，则：

$$\sigma_d^2 = \sigma_s^2 - \sigma_c^2 \tag{4-40}$$

这里 $\sigma_d$ 是晶体向玻璃转变过程中无序的增量。以 $CaSiO_3$ 为例，在晶体中 Ca 的格位已经变形，因此 $\sigma_c=0.01$nm。在 Eckersley 等人的数据中，对于85%的有序 Ca 格位，其 $\sigma_d=(0.012^2-0.01^2)^{1/2}=0.007$nm。对于非晶态和晶体 $CaSiO_3$ 中的 Si—O 键，其 $\sigma_d=0.005$nm，因此，通过玻璃化过程引入到 Ca 格位的外加无序只比进入到 Si—O 四面体中的多40%。

4.7.2.2　辅助技术

碱金属和碱土金属的环境可以通过研究与一些元素有关的缺陷直接探测出来，如像 $Tl^+$ 被认为是可代表碱金属离子的结构。Kawazoe（1985），Kawazoe 和 Takagi（1983）报道了 $K_2O$-$SiO_2$ 和 $Na_2O$-$SiO_2$ 玻璃中通过 $\gamma$ 照射由 $Tl^+$ 而产生的 $Tl^{2+}$ 的电子自旋共振（ESR）测量情况。探测到原始的 $Tl^+$ 离子的二个格位，一个附带着高度变形的配位场，另一个是对称的。前者存在于桥氧和非桥氧共存的玻璃中，后者存在于全桥氧或全非桥氧的玻璃

中，例如，混合的硝酸盐玻璃中。二种类型的格位的浓度取决于成份。

Dupree 等人(1986)在铯硅酸盐玻璃的与$^{133}Cs$成分有关的幻角 NMR 标记中，提出了碱金属硅酸盐中二种类型的格位存在的可能性。他们的数据依据“以二个主要类型的基础的 Cs 的宽广格位，这些格位的范围随着 $Cs_2O$ 的增加而变窄”的原理来解释。类似的结论在光谱学(特别对掺杂离子)中得出。近来 Belliveau 和 Simkin(1989)的关于掺入硅酸盐玻璃的 $Eu^{3+}$ 的荧光窄线光谱的讨论表明掺杂物的环境可能是相对稳定的，只有很少的构型，而不是像其他人(如 Weber 1981)所提出的连续分布。这一结论不仅依据了作者们自己的结果和在较宽的玻璃成份范围的 $Eu^{3+}$ 光谱中观察到相似性，还依据了在这些玻璃中与 $Eu^{3+}$ 的光谱与浓度无关这一情况。

振动光谱提供了相互矛盾的结论。与含离子键的元素有关的振动出现在低频红外光谱中而不是在拉曼光谱中。正如 Birch 等(1975)和 Ellis 等(1977)指出的那样，模式对总的积分吸收和低频介电常数的贡献大约为所有其它机理，包括从高能紫外到射频贡献的一半。根据 Ellis 等人的从$10cm^{-1}$到$10^3cm^{-1}$的“碱”谱带的宽度得出了 $Ca^{2+}$ 和 $Na^+$ 的格位的多样性。近来，这一课题由 Exarho(1983)和 Gervais 等人(1987)进行了进一步研究。后者的文章令人感兴趣的是复合介电常数 $\epsilon$ 的虚部 $\epsilon_2$ 的数据的出现，这样就可给出“振子强度”直接定量的测量。此外，也给出了课题的一个很好的概述。图4-55示出了与二氧化硅相对照的低频红外连续光谱。

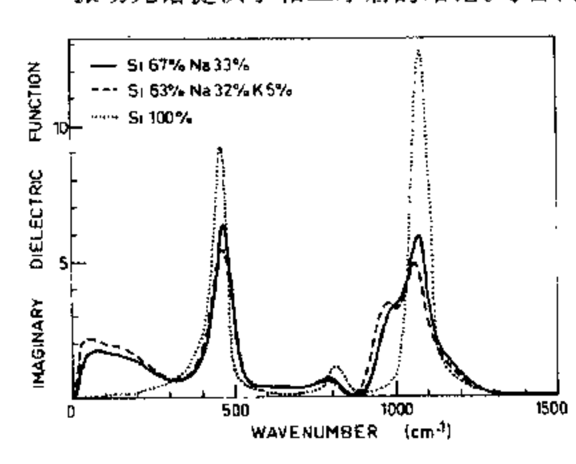



图4-55 硅和含 Na，K 的硅酸盐玻璃的介电函数的虚数部记录了由于碱离子的伸展振动而引起的低频带(Greaves 等，1987)

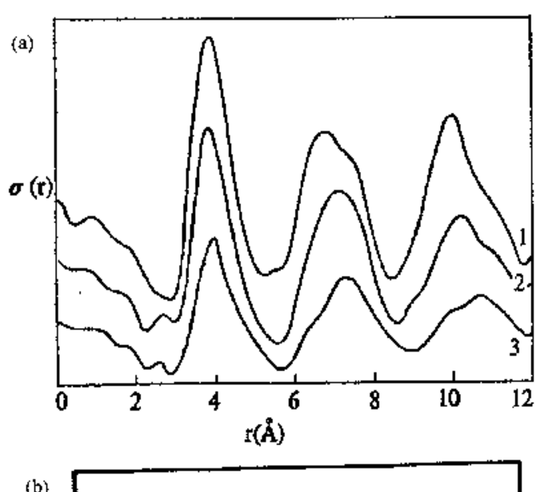
·p. 257·

## 4.7.3 氧化物玻璃中以“网络修正体”为中心的中程结构

### 4.7.3.1 衍射数据

如4.3.5.5中所述，在非晶态固体中 EXAFS 数据的有效范围，受到第二相邻和最相邻实位相关函数的宽度的限制。实际上，除了如 Na，Ca 等一些令人感兴趣的原子的第一相邻情况外，很难获得定量的信息。衍射数据被证明是最有用的。我们将注意力集中于对氧化玻璃中 M—M 长度的确定，以获得网络修正体原子的空间分布的一些印象。

一种在全部的衍射数据中确定由网络修正体元素引起的峰的方法使用了重元素，因此，以 M 为中心的相应关系在由原子序数 $Z$ 和对比度引起的 X 射线散射中相对更显著。在早期的工作中一些作者用这一技术去证明 M—M 长度优先出现在近0.7nm 处；这是一个由液液不相溶性原理而预先确定的数据(Levin 和 Block，1957)，其结果总的来说是不确定的。尽管 Brosser(1963)认为 Ba-和 Cs-硅酸盐和硼酸盐中0.4nm 附近实位分布的峰是由 M—M 长度引起的，作者由式(4-21)计算得到的 M—M 关系的分布在所有的成分中都



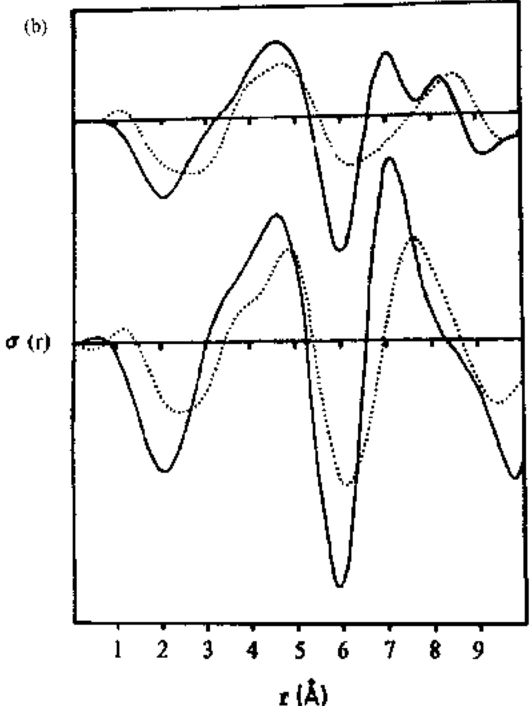




图4-56 (a)含 $Tl_2O$ 1)34.5，2)22.8，3)16.1mol%的 $Tl_2O$-$SiO_2$玻璃的"电子"径向分布函数 $\sigma(r)=rG(r)$。(Milberg 和 Peters，1969)；(b)由 Krogh-Moe 和 Jurine (1965)测量的 Tl 和 Cs 硼酸盐玻璃的相似的数据。上部曲线(实线)表示含 $Tl_2O$ 4.7mol%的玻璃的数据，下部曲线为含 $Tl_2O$ 9.6mol%的数据。点线表示含相似量 $Cs_2O$ 的硼酸盐玻璃的 $\sigma(r)$值

是很小的，在一些可观察到峰的成分中几乎可以忽略。Piermarini 和 Block(1963)对钡硼硅酸盐的研究中有相似的评述。在另一方面，如 Krogh-Moe(1962)讨论的那样，Ba—O 峰是主要的，属于 Ba Ba，Cs--Cs 的特点很可能是 M—O(2)长度的特征。

一些给人很深印象的工作是分别由 Krogh-Moe 和 Jurine(1965)以及 Milberg 和 Peters(1969)进行的铊硼酸盐和硅酸盐的研究。Tl 具有高的原子序数($Z=81$)，因此，Tl··O 和 Tl--Tl 对支配了整个分布函数。事实上 Tl—Tl 占了 Milberg 和 Peters 所研究的富 Tl 硅酸盐的全部散射的51%。图4-56显示了被 Krogh-Moe 和 Jurine 解释为主要由 Tl—O 引起的0.5nm 处的峰以及由 Tl—Tl(Cs--Cs)引起的0.7nm 处的峰的数据，以及由 Milherg 和 Peters 解释的0.4nm，0.7nm，1.0nm 处的可能的 Tl- Tl 峰。注意到明显与成分无关的峰的位置。也注意到所有的作者关于他们的数据表示一种网络修正体原子的非随机分布的讨论。最近 Hason 和 Egami(1986)研究了含 Cs 的硅酸盐玻璃($Z_{Cs}=55$)。他们的研究结果定性地与 Yasui 等人(1983)和 Guäker 等(1974)的 X 射线实验相吻合。Hanson 和 Egami 将0.41nm 处的主峰定为 Cs—Cs 对的峰。而更远的0.69nm，0.8nm 处的峰定为无规则紧密堆积中与 Cs 更相邻的峰。

·p. 258·

Yarker 等(1986)通过 Ti 的三种不同的同位素置换率的中子散射数据的二级有限差也获得了 M--M 的分布。在他们的数据中存在着相当大的散射，见图4-57的复合曲线，但0.34nm 处的第一个 Ti—Ti 峰在所有成分曲线中都能观察到。正如 Gaskell(1985h)所指出的那样，这个峰的位置直接地表明了应该是与簇相对应的 Ti—Ti 间距，也许，不是遍及整个玻璃的 Ti 的随机分布。后者的模型给出0.61nm 处的一个峰，双重有限差数据中的第二个峰相接近。

·p. 259·

近来 Gaskell 等(1991a)报道了硅酸盐玻璃中 Ca 的双重有限差的测量。主要由 Ca 的

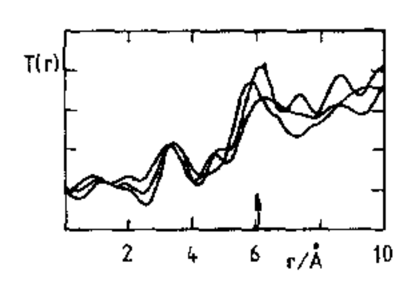



图4-57 玻璃态 $K_2O \cdot TiO_2 \cdot 2SiO_2$的三种 Ti—Ti 分布的估测(Yarker 等，1986)。第一个峰见于大约0.34nm 处，表示 Ti—Ti 原子团位于比平均值0.61nm(箭头处)(Gaskell，1985b，计算的空间随机分布)更小的距离处

硅酸盐和3mol%的 $Al_2O_3$所组成的玻璃的中子散射(其中 $Al_2O_3$的加入是为了减少玻璃失透的可能性)与 Ca 的三种不同的同位素浓度相符合。所得的分布见图4-58。假设为最好成份匹配和理想数据处理过程，则所合成的二阶有限差仅表示 Ca—Ca 关系。如图4-57所示，一些 Ca—O 的"混杂物"在0.23nm 处给出一个峰。0.37nm 处的一个显著的峰与在晶相 $CaSiO_3$中观察到的长度(0.36nm，0.375nm)非常接近一致。在这种成分的"随机填充"玻璃中 Ca—Ca 长度为0.44nm。实验数据与一系列高斯峰相吻合，使得配位数可以被算出来。总共4.8个原子位于0.35，0.4nm 处的二个峰中，另外的0.95个原子位于0.45nm 处。在晶体中，0.4nm 附近观察到4.67个 Ca—Ca 对。

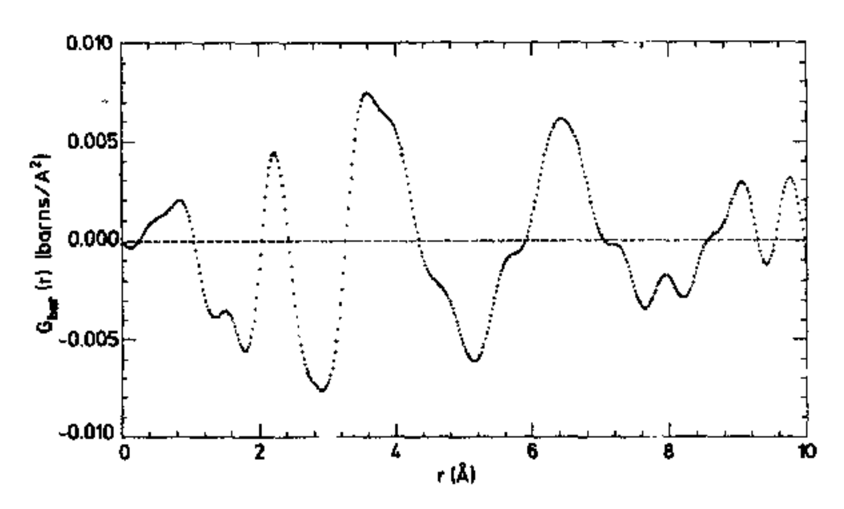



图4-58 从由 Ca 硅酸盐玻璃中获得的双重示差数据的傅立叶变换推导而得的 $r > 0.25$nm 的相邻 Ca—Ca 的分布。其中在0.23nm 处存在着一些由与 Ca—O 长度的不适当减少有关的峰而得到数据的"混杂"(Gaskell，1990a)

另外，一个更明显的峰在0.64nm 处被观察到，在0.9nm 处有一个较小的峰，有趣的是，第一个峰与$\sqrt{3}R_1$非常接近，其中 $R_1$是第一个 Ca—Ca 长度0.37nm。对于无序密堆积(DRP)簇状模型，与 Hanson 和 Egani(1986)关于 Cs 硅酸盐的设想相似，第二个峰位于0.63—0.73nm 之间，第三个峰在0.94nm 附近。

#### 4.7.3.2 辅助技术

用衍射之外的技术相对很少能观察到明确的 M—M 关系。有一项工作例外，Panek 和 Bray(1977)用$^{205}$Tl 核磁共振法来表示 Tl—Tl 对，甚至是在掺 Tl 的玻璃中进行。

### 4.7.4 具体玻璃

#### 4.7.4.1 硼酸盐

硼酸盐和硅酸盐的不同之处在于 Si 一般是以四面体连接，面硼可存在于四面体和三

角体的配位中。例如,实验方法(主要是 NMR 和振动光谱)可将[$BO_4$]四面体的比率作为成分的函数来测定。晶体硼酸盐表现为一个很大的阴离子团,形成由桥氧连接的[$BO_3$]三角体和[$BO_4$]四面体,如图4-59。振动光谱和 X 射线衍射提供的证据认为这种阴离子团在玻璃中也存在,这项工作的评述已由 Krogh-Moe(1965)发表。NMR 也进行了重要的预测试图理解中程有序的结构,主要是通过 Bray 和同事们的研究,最新的述评见 Bray 和 Lui (1983)以及 Bray(1987)。$^{11}B$ 的 NMR 被用来确定碱金属硅酸盐玻璃中4配位的硼原子的百分率与成分的关系。碱金属硼酸盐的物理性质,如密度、热膨胀系数和折射率在15—20mol%区域表现出急剧的变化。这归因于结构的变化,带桥氧的[$BO_4$]四面体逐渐被至少带一个桥氧的[$BO_3$]三角体所代替。但是,图4-60中的数据显示[$BO_4$]四面体的比率一直增加到约40mol%。

图4-59 Bray 和 Liu(1983)的阴离子团。(a)硼氧;(b)五硼酸盐;(c)三硼酸盐;(d)二硼酸盐;(e)偏硼酸盐;(f)焦硼酸盐;(g)正硼酸盐;(h)"松散"的[$BO_4$]体

•p. 260•

相似宽波段的$^{10}B$ NMR 数据的计算机拟合认为中程结构可以被检测到。$^{10}B$ NMR 的信号的特征对围绕原子的局部结构变化很灵敏,这些是四极耦合常数变化的电场梯度的不对称的反映。图4-61显示了用从图4-59中所示的硼酸盐团得到的参数来对实验光谱进行的计算机拟合。所受的约束包括键的数目和电荷守恒以及与[$BO_4$],[$BO_3$]的比率有关的详尽规则和组成这些集团的阴离子团的浓度,附加的约束,排除了远离它的合适组成的成分区域中的给定的阴离子团的加入。事实上,这遵循了 Krogh-Moe(1965)的设想:玻璃包含的结构团相应于组成相当的晶体。

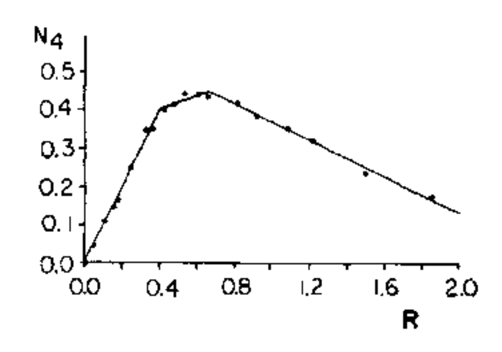



图4-60 Bray 和 Liu(1983)通过$^{11}B$ NMR 光谱确定的 Li 硼酸盐玻璃中的四配位的硼原子的百分率($R$ 是 $Li_2O$ 和 $B_2O_3$ 的克分子浓度比率)

4.7.4.2 硅酸盐

相对地,在硅酸盐中很少有关于各种阴离子形式存在的结论性的结果出现,直至80年代中期,本质上定性的拉曼研究显示一种大致的种类分布。自从带有或不带有幻角自旋的$^{29}Si$ NMR 用于硅酸盐的出现,情况发生了变化(Grimmer 等,1984;Dupree 等,1984,1986;Schramm 等,1986)。由碱金属硅酸盐获得的窄的峰,可以用与晶体化合物比较,通过拟合给出硅的相对比例 $Q^n$ ($0<n<4$)。

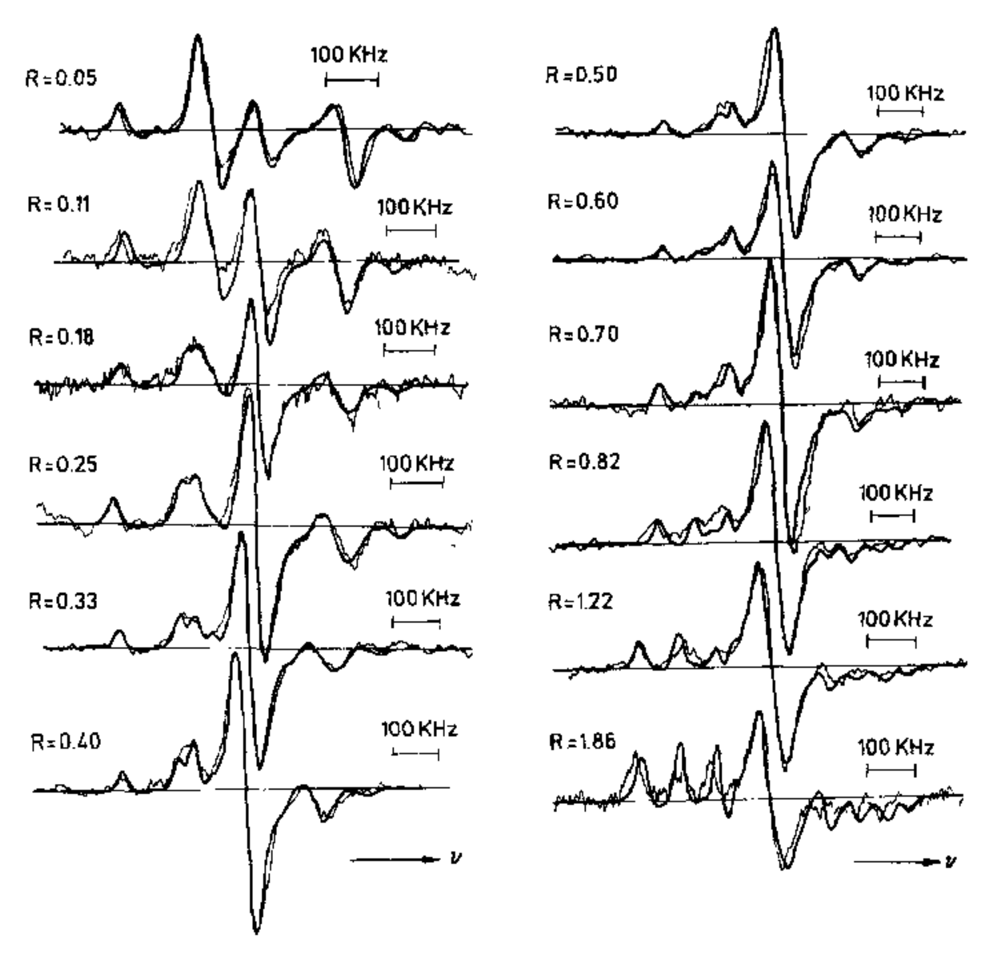



图4-61 实验所得的 Li 硼酸盐玻璃的[11]B NMR 数据，作为组成的函数可表示为 $Li_2O$ 和 $B_2O_3$的摩尔浓度的比率 *R*。光滑的曲线表示根据第4.7.8节中所示的阴离子团的百分率的变化(Bray 和 Liu，1983)进行的计算机数字拟合

·p. 261·

对于一种成分为 $Na_2Si_2O_5$的玻璃，一种化学有序模型表明玻璃只含有 $Q^3$的形式，而同时一种有利于各种形式的分布的无序模型在一定范围内存在。对于对应于三硅酸盐 $Na_2Si_3O_7$的成分，根据有序模型来看，$Q^3$和 $Q^4$形式的混合体是最小的二元组合，但在无序模型中各种形式都可能出现。

·p. 262·

尽管所得的结果在细节上有所不同，所有的研究都得出结论，碱金属硅酸盐比有序模型预测的更具化学有序。Grimmer 等人(1986)和 Dupree 等人(1984)对 Li 和 Na 硅酸盐的数据的分析，使得作者提出了重要的有序。这样，在对应于二硅酸盐和偏硅酸盐的理想配比的成分中，幻角 NMR 数据显示了一个依次由 $Q^3$和 $Q^2$产生的显著的分布。中间组成通过按重量混合二元化合物得到并进行分析。另外的一些工作人员对多峰光谱进行了拟合。这样 Schramm 等(1986)，Hater 等(1989)，Selvaraj 等(1985)，Murdoch 等(1985)根据3—5种形式解释了他们的数据。

Stebbins(1987，1988)指出，仅用 MASNMR 不是建立硅酸盐形式的比例的最灵敏的方法，一种自旋和静态 NMR 联合的技术使结果得到改善。原因在于[29]Si 的化学位移随着

格位对称而变化。局部对称性的变化产生了大约150×$10^{-6}$的移动，这依赖于相应的各向异性的取向和外部磁场。这是典型的谱线宽度。这种化学位移的各向异性在MASNMR中取平均值，使分辨率得到改善。Stebbins利用各向异性化学位移的不同指出，对于高度无序的固体，在静态谱中清晰度更好，其高度的对称位置如$Q^4$的Si将变小，因此，其分布没有扩展。这样$Q^4$位置在静态谱中比自旋谱中更容易测定，见图4-62(a)。但MASNMR谱使得$Q^2$形式能够测量。见图4-62(b)。

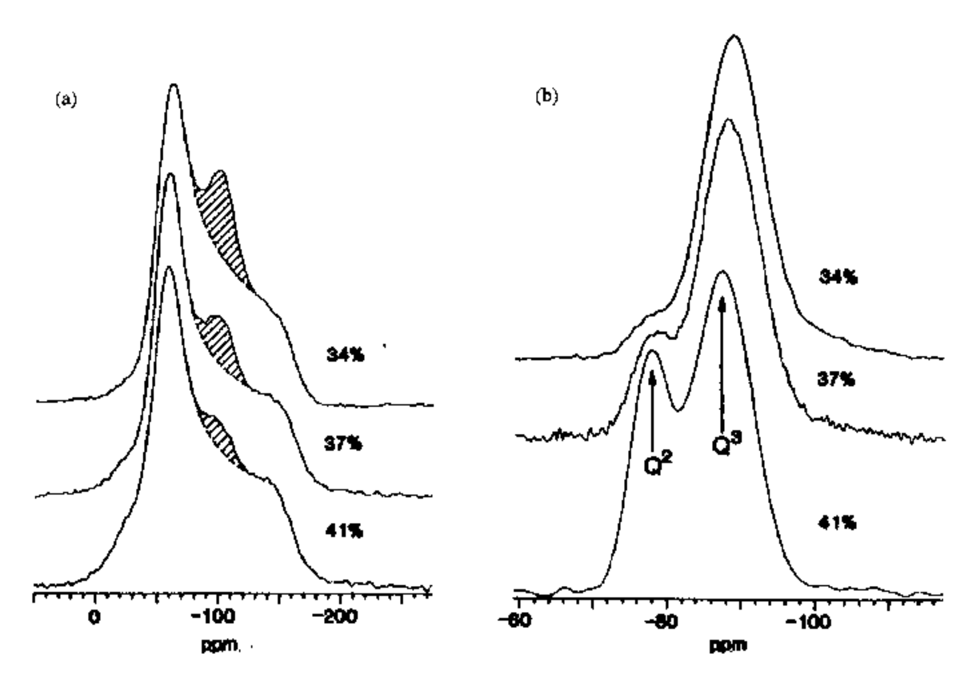



图4-62 作为组成的函数的钠硅酸盐玻璃的$^{29}$Si NMR谱($Na_2O$的克分子百分数已列出)。(a)样品没有旋转(图中横划阴影部分为$Q^4$峰的区域)；(b)样品经幻角旋转(Stebbins,1987)

与某种单一形式相偏离的程度$Q^n$可用一方程式：

$$2Q^n = Q^{m+1} + Q^{m-1} \qquad 0 < m < 4$$

以及一个相关的"平衡常数"：

$$K_n = \frac{C(n+1)C(n-1)}{C^2(n)} \tag{4-41}$$

来表示。式中$C(n)$是形式$Q^n$的浓度。

·p. 263·

这样$K_n=0$意味着一种$C(n+1)=C(n-1)-0$;$C(n=1)$的化学有序。对于一种位于$SiO_2$和$Na_2Si_2O_5$之间的非理想配比成分认为，只需要考虑一种$Q^3$和$Q^4$组成的二元分布。这是Grimmer等和Dupree等观察到的结果。$K_n>0$意味着至少三种形式以及因此而有的一种结构熵的分布。

Stebbins(1988)提出了Li和Na二硅酸盐中$Q^4$形式的百分率(分别为6.4%和11.5%)，并由此得到了$K_3$值分别为0.005和0.022。对于无序分布，$K_3$更大，为0.375(Lacy,1965)，与$C(4)=32\%$相对应。

无序的范围随着M离子的场强的增大而增大，M为小的多价离子。这样，Li的$K_3$值大于$Na^+$，$Ca^{2+}$的$K_3$值大于$Na^+$。但是，在后者的情形中，由无序模型显示，这种分布没有

一定界限。

Gurman(1991)制造了描述按一种与成分有关存在于碱金属硅酸盐中的硅酸盐离子形式的热力学模型。特别地,由平衡式4-41所给出的平衡常数,可以用 Boltzmann 因数 exp$(-2\Delta E/k_BT)$来表示,其中 $\Delta E=E_{BB}+E_{NN}-2E_{BN}$。在这样的表述中,$E_{BB}$代表了二个桥原子 B 间的反应能量,$E_{NN}$和 $E_{BN}$是包含非桥原子和桥原子的相似项。$T$ 相当于 $T_g$。Gurman 的表述与实验所得的拉曼和 NMR 数据进行了比较,给出了满意的解释。

无论是静态还是自旋的 NMR 对二价离子的硅酸盐的用途不大,谱线很宽,相对没有特点(Schneider 等人,1987;Kirkpatrick 等人,1986)。各光谱组分互相重叠。Schneider 等人设想这是由于一些因素共同作用的结果,是由于修正体离子的电负性的增加而引起的桥氧和非桥氧间的微小的差别,而不是由于各种宽的连续分布的特征而引起的。除了 $Q^n$ 形成的数目之外的其它结构参数,如键角和键长的变化,也很重要。

Stebbins 和同事们还研究了硅酸盐形成与温度的关系,Liu 等在 $T_g$ 温度以上直接进行了测量,Brandriss 和 Stehhins(1988)以及 Stebbins(1988)通过在 $T_g$ 附近淬火和退火的工艺使假设温度的改变进行了测量。对快速淬火,假设温度比退火温度高大约80℃的碱金属二硅酸盐玻璃不均匀增加了。$Q^4$的数量从0.06增加到0.08。这种不均匀仍比从拉曼光谱或从随机模型的统计中估计得到的要小。

因为当温度升高时,不仅各种形式的数目发生变化,其寿命也要降低。NMR 研究表明在比 $T_g$ 高100—200K 的温度下的液相中,硅原子在格位间很快地交换。在 $T_g$ 以上300K 左右的温度下,宽的 NMR 信号缩小为一条窄线,这归因于出现在比实验所用的时间量程(静态线宽的倒数)小的时间量程上的重新排列。原子学上的图像反映的是 Si 原子的局部对称轴的快速重新取向,其中包括桥氧和非桥氧按液相线以上温度时的数微秒到2000K 时的毫微秒数的时间而进行的变换。当然,这种结构重排是按照比$10^{-13}$s 左右的振动频率更长的时间来进行的。

·p.264·

### 4.7.5 网络模型

与致力于模拟本章综述的其它种类玻璃的努力相比较而言,简单的金属氧化物玻璃几乎被忽视了。除了应用分子动力学(MD)技术进行的一些模拟之外,对这种几乎在60年前就提出的无规则网络模型的基本的定性的解释,几乎没有给予完整的定量检测。制造物理模型上的困难是一个重要因素,因此用物理和计算机方法制成的模型(MD 研究除外),实际上并不存在。

Warren 和 Zarhariasen 的碱金属硅酸盐玻璃的典型的构造如图4-3b 所示。它可以被认为是从玻璃形成氧化物 $SiO_2$的无规则网络中得来的,也就是说,网络修正体氧化的加入使得 Si—O—Si 键受到破坏,因此,对每一个修正体的氧原子来说,二个键被破坏以形成带负电荷的非桥氧。电荷被邻近的 $M^+$阳离子所平衡。阳离子 $M^+$周围的情况如示意图所示,未详细说明。

表现为与碱金属硅酸盐玻璃的模型性质不符的一个最简单的物理性质是密度。很显然,这不是一个结构性质,但正如在许多其它系统中一样,密度数据对所设想的结构的细节很敏感,见第4.4.6节。Gaskell(1982)指出碱金属硅酸盐晶体和玻璃间的密度上的差别

非常小，因此，对于前者的理解可以得出后者的模型。特别地，锂硅酸盐玻璃以密堆积的氧的亚晶格为基础，Si，Li占据了晶格的间隙。晶格被扩张主要归因于阳离子在与包括层或链的平面垂直的方向上的扩展。同样，定向的Si-O键导致了与四面体氧的键角（密堆积的）和所观察到的值（125°—135°）之间的差别有关的扩张。这作用于层或键的平面。以这些原理为基础的简单的几何学上的论证，可以获得与晶体实验数据很好的吻合。然而，在谈到为什么类似的解释不能用于玻璃上时，就很困难了。并导致了围绕碱金属阳离子的密堆积的结论，"可能在特定的隧道里"，或硅酸盐层在每个方向上扩展了2—3nm的距离。这是根据为获得必要的围绕Li的O的密堆积的程度所需要的共同的原子运动而得出的。第4.7.8节中所要描述的更新的模拟进一步阐明了这一点，因为无规则模型与密度的数据不相符。

为了解释由EXAFS方法所观察到的围绕网络修正体原子的意义明确的配位，Greaves(1985)建议把这种元素加入到结构中，在某种意义上补偿如$SiO_2$那样的网络形成体，因此"全部结构必须包括二种交错的亚晶格：由网络形成体构成的网络区以及由网络修正体组成的网络间的区域"。图4-63示出了Greaves的群岛结构的图解表示法："网络的半岛和岛中点缀着修正体的隧道和湖泊。修正体的区域……是否扩展到渗透隧道将取决于成分"。Greaves将这种模型称为修正的无规则网络。这种模型和早期的硅酸盐的连续无规则网络(CRN)模型之间的差别是在主要（或完全）由非桥氧离子组成的阴离子亚晶格中存在着修正体离子。在Warren-Zarhariasen图中[如图4-3(b)]所标明的原子在Greaves模型中都不允许存在。到现在为止，改进的CRN仅被认为是一种概念上的工具而已，没有必要建立一种模型测试它的结构特性。

•p. 265•

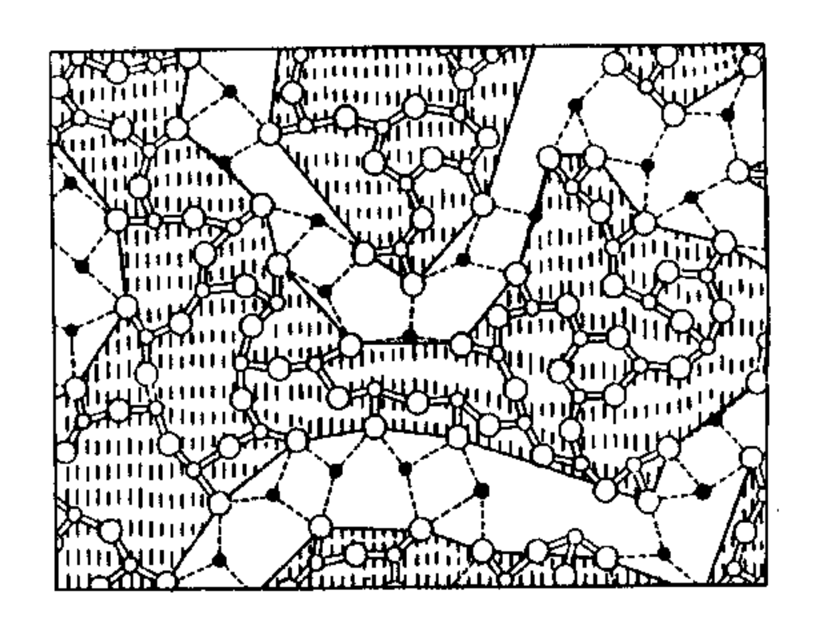


图4-63 Greaves(1985)所设想的"修正的无规则网络"结构的图解表示。"网络形成"原子间的强大的共价键用双直线表示。M-O离子键用虚线表示。阴影区域表示的是网络区域的轮廓，并着重指出了与M离子连接的渗透途径

## 4.7.6 分子动力学

大多数关于碱金属硅酸盐的早期工作是 Soules 和同事们用修正的 Born-Mayer-Huggins 势能来完成的。Soules(1989)近来评述了氧化物玻璃的分子动力学模拟(MD),但更详细的论述由 Soules(1979,1985)给出。Soules 指出 $M^+$离子与非桥氧有关,但没有找到可辨别的配位层。原子数量随距离增加而不断增加,与具有第一配位层4的网络形成体 B 的情况相反。

Tesar 和 Varshneya(1987)利用相似的势能研究了真实玻璃中处于亚液态不混溶性的整个组成范围内的碱金属硅酸盐玻璃,目的是为了确定与分相有关的成分波动,尽管没有实现,但得到了关于氧的第一配位层的更明确无疑的证据。但是 Li 的3—4的配位数,Na 和 K 的2—3的配位数都低于实验数值。没有观察到 M—M 簇,所计算出来的 M—M 双体相关函数实质上是没有特征的。

·p. 266·

Mitra 和 Hockney(1983a,b)报道了对钠硅酸盐玻璃(5—33mol%)的特性的更深入的研究。计算了总径向分布函数和相干函数,并与 X 射线和中子的实验数据相比较,发现它们符合得相当好。遗憾的是:Mitra 和 Hockney 没有将他们的计算结果与 Misawa 等人(1980)的高 $Q_{max}$中子散射数据相比较(实际上符合得很好),部分分布函数被详细地展现出来。显著的 Na—O 峰位于0.23nm 处,与4.8—5.0的氧相对应,这与 Greaves 等人的实验数据吻合得很好。此外,对于所有成分来说,一个很宽的 Na—Na 峰位于约0.32nm 处(图4-64),甚至是 Na 含量很低的成分也是这样。从那些直径1.0nm 规模的簇模型中有一些迹象。这些在富硅的玻璃中最为明显。在含量为33mol%的 $Na_2O$ 中,$Na^+$离子的分布更趋向于液态。Mitra 和 Hockney 得出结论,在富硅的玻璃中(5mol%和10mol%),$Na^+$离子占据了硅网络中的空隙,但当 Na 的浓度增加时,这对周围环境的影响就越来越显著,占据空隙的钠的简单的几何模型是不恰当的。

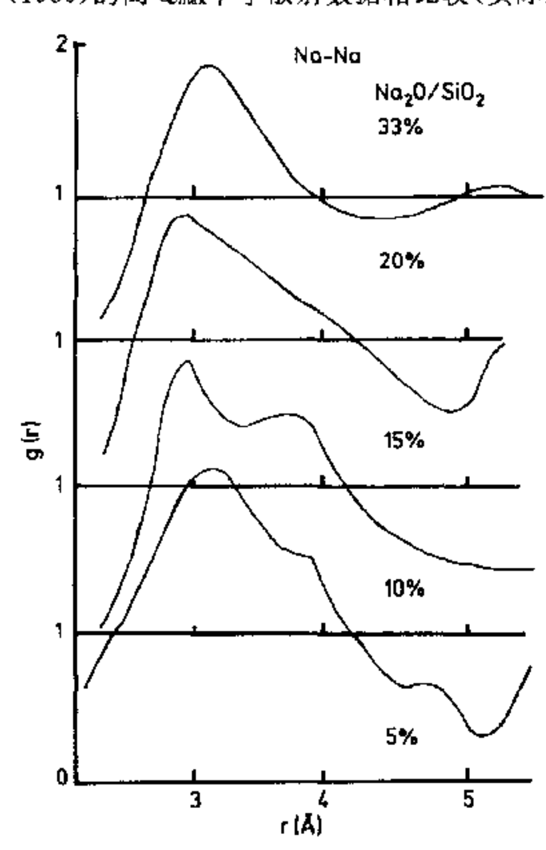


图4-64 几种钠硅酸盐玻璃中通过分子动力学模拟的 Na—Na 对的分布,第一个峰的位置不决定于表明 Na—Na 成簇的 Na 的浓度(Mitra 和 Hockney,1983a,b)

Newell 等(1988)建立了钠三硅酸盐 $Na_2O\cdot 3SiO_2$玻璃的有趣的 MD 模拟。在这个模拟中,除了 Born-Mayer-Huggins 双体势能以外(见第4.4.4节和第4.7.6节),还引入了 Stillinger-Weber 三体作用。观察到非常尖锐的氧键角分布,由于极少量的过配位 Si 原子,其 $\sigma=6°$。并观察到平均为149°的宽的氧键角的分布(其 $\sigma=12°$)。观察到约0.30—0.31nm 处的宽的 Na—Na 峰,配位数为5的

Na—O 间距为0.242nm，这与 Greaves 等人(1981)和 Misawa 等人(1980)的实验数值很好地吻合。计算了 $Q^4$ 和 $Q^3$(及其它)硅酸盐形式的比率，$Q^4$ 和 $Q^3$ 形式的含量约为48%和43%，相对地，$Q^2$ 含量为8%。尽管作者没有试图与实验相关函数进行详细比较，但这个工作提供了未来应用的可能性。

### 4.7.7 微晶模型

Phillips 根据晶粒和二硅酸盐簇的内部，颗粒到"表面"模型的固有振动解释了碱金属硅酸盐玻璃的拉曼波段的强度和位置。有兴趣的读者可参阅 Phillips(1982)。

•p. 267•

一些研究人员用由许多相关晶相的单元晶胞所组成的簇来作为相应的玻璃的模型的基础。由此，Yasui 等(1983)和 Imaoka(1983)等通过破坏硅酸盐链的几何结构，特别是改变波纹度，改变碱金属位置保持离子半径来模拟碱金属偏硅酸盐和二硅酸盐。不考虑网络拓扑结构中的变化，也就是说，没有考虑将 $Q^3$ 和 $Q^1$ 形式引入偏硅酸盐中。在0.5nm 范围内，与实验径向分布函数的吻合给人留下深刻印象(图4-65)，令人惊奇的是，大多数的链在模型中几乎是直的，仅在钠玻璃中呈波纹状(以 $\theta$ 表示)，与晶体的数值接近。类似结果也可在 $Na_2Si_2O_5$ 中获得。

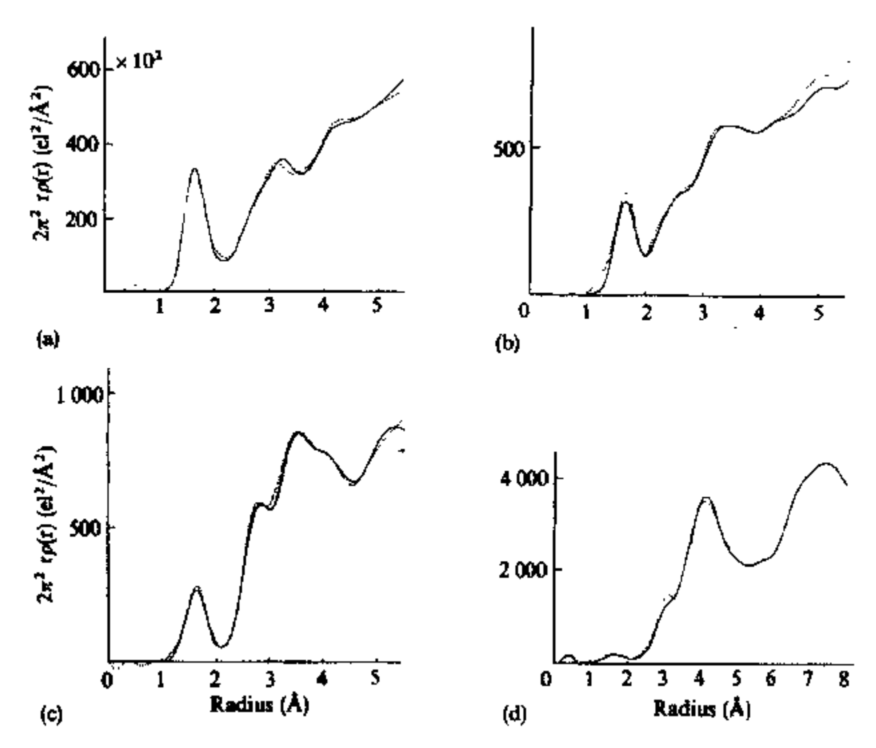



图4-65 计算所得的几种含碱偏硅酸盐模型的径向分布函数(RDFS)(实线)与从 X 射线散射测量中获得的数据(虚线)的对比(Yasui 等，1983)。(a)Li；(b)Na；(c)K；(d)Cs

### 4.7.8 立体化学法定义的模型

Bärenwald 等(1988)提出了一种偏磷酸钡 $Ba(PO_3)_2$ 的模型，在这个模型中，晶体的链结构形成它的基础。然后通过 Monte-Carlo 过程来进行改变，在这个过程中，由链组成的

任意的$[PO_4]$四面体，通过随机选择的角度进行旋转。随机选择的 Ba 原子由随机转换来给出。根据实验和模型数据之间的改进程度来决定移动的被接受或排斥，虽然作者没表明使用了什么标准。一直到0.4nm 的结果都很好，但此后有那么一点不规则。

·p. 268·

Gaskell(1985b)从晶相的理想结构入手建立了非晶态碱金属链状硅酸盐的模型。晶相$Li_2SiO_3$可以被认为是从六方密堆积(hcp)的氧的亚晶格中得到的，Li 原子占据了部分的四面体空隙，Si 原子占据了其余的空间。因此，每个阳离子都有一个最相邻的四氧壳层。Li 和 Si 有序地引入与六重轴平行的一系列空隙，提供了布局上与晶相 $Li_2SiO_3$相一致的结构，如图4-66(a)所示。如果引入最相邻的连接，那么这个结构可以被看成是一系列互相连接的$[SiO_4]$四面体的平行链，每个$(SiO_3)_n$链周围围绕着一层六重$(LiO_3)_n$链。晶体的精确结构包括了几何变形，以使原子能够配合在一起，但这种结构仅有的重要结果在于双体相关函数有些变宽，Li 原子获得五分之一长的 Li—O 键。晶格 $Na_2SiO_3$在结构上几乎是相同的，形变较大，反映出 $Na^+$离子的较大尺寸以及到附近五个氧原子的距离几乎是相等的，因此，Na 可被认为具有5的配位数。

·p. 269·

我们已经知道，锂硅酸盐和其它碱金属硅酸盐玻璃的密度仅比相应的晶体略小(≈5%)，这表明，密堆积氧的亚晶格对二种相都是普遍的。因此，玻璃模型可以通过将 Li(或 Na)以任意选择的形式加到四面体空隙中得到。特别地，含硅的四面体被 Li—O 链所围绕的约束仍保持不变。双重连通性通过排斥 $Q^4$或 $Q^3$形式来维持，尽管链端($Q^1$)是不可避免的。这些格位根据对 Li/Si 比例的全面检验来任意选择。其结果是一系列随机的自我避免的被相连接的 Li—O 四面体所包围的 Si—O 键。利用经过修正的具有参数选择的 Keating 势能函数来使模型松弛。因此，如上所述的密堆积结构在拓扑结构上与晶体相同，经过松弛面给出晶体的几何结构。

计算了部分分布函数(图4-65(b))，并给出从完全的 rdf 检验中观察得到的主要特征的合理表达。特别地，用同位素置换从中子散射测量中获得的 Li 原子的周围情况与模型的推算很好地相吻合。同样也类似于 Mitra 和 Hockney(1983a,b)提出的分布函数。

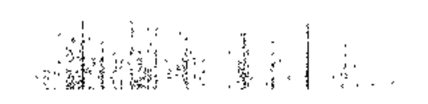
尽管如此，这种模拟被认为还不够充分。经证实，非晶态模型的密度数值约比晶体的数值大12%，而实验所得的数值大约小5%左右。这种差异被认为是由不明确的拓扑结构引起的结果。特别地，尽管在无规则性上加了很多约束，但无序的链状模型仍然被认为是太无序了。有人提出，最成功的模型也许应当是一个畴模型，在这个模型中，小束的链(≈1nm)以及因此面有六面体密堆积(hcp)的氧的亚晶格的六重轴在1—2nm 的距离内平行。此外，假定结构中除了方向上的变化之外，是统计地一致的。这样，其基本原理就与 Dubois 等人(1985)的过渡金属— 准金属玻璃的模型(4.2.4.4节)相符合。

## 4.8 结　论

·p. 270·

也许只有当一个人面对着大量关于玻璃和非晶态面体的文献时，面对着要将它们的基本的特征提炼成这种长度的文章的任务时，人类努力的重要性就变得相当重要。原因是





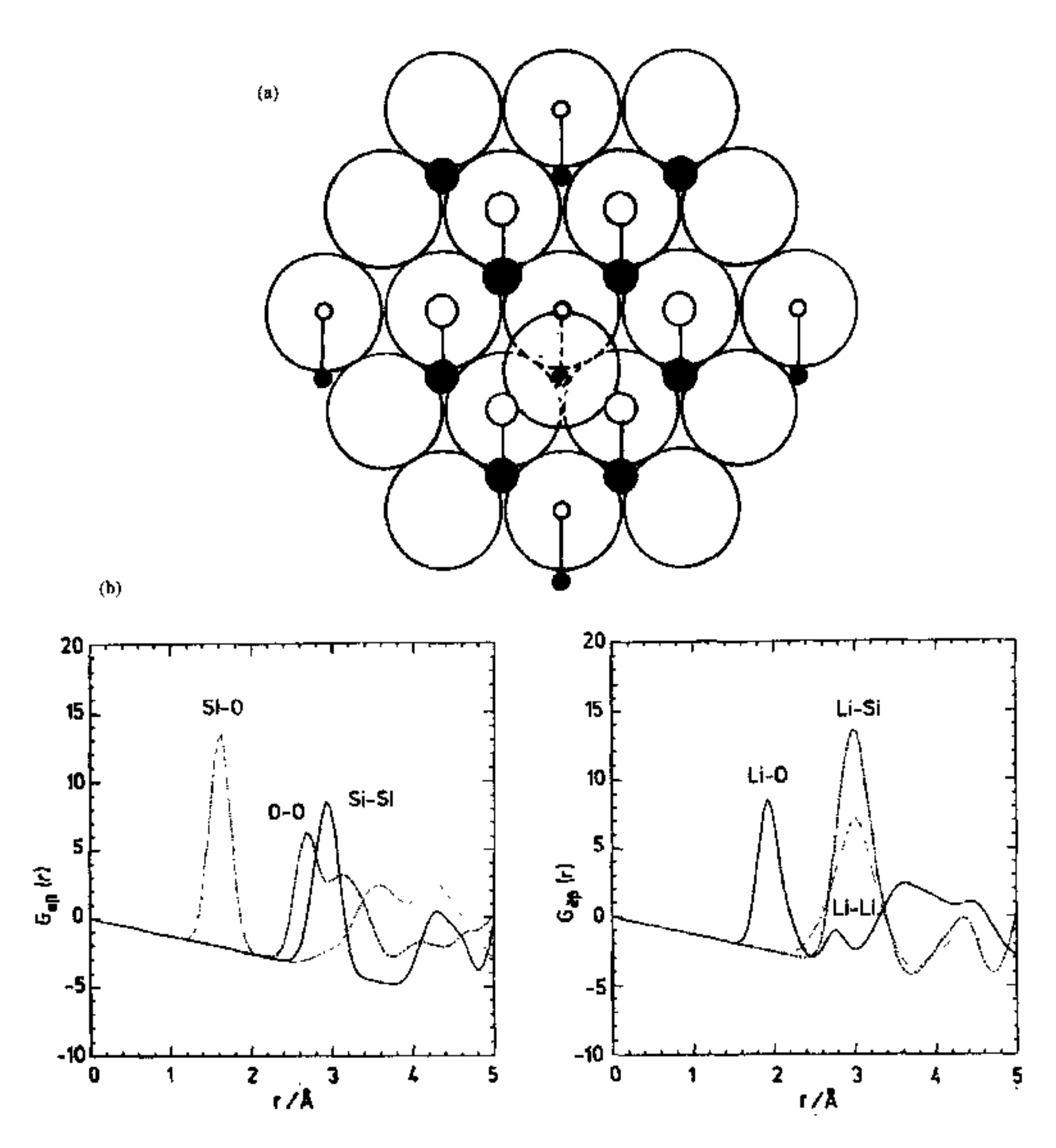



图4-66 (a)对应于一种理想的(晶体)锂偏硅酸盐结构的六方紧密堆积的O的亚晶格。Si原子用小圆圈表示，占据了四面体空隙(在二种层面上)形成平行于(伸出图平面的)六重轴的链。每个Si—O链周围围绕着六个平行的Li—O链(用中间尺寸的圆圈表示)；(b)计算所得的非晶态$Li_2SiO_3$的无规则链的模型的部分双体分布函数(Gaskell,1985b)

非常清楚的，正如开始时所提到的，非晶态固体无论是在社会还是经济方面都是非常重要的。此外，他们带来了凝聚态物质科学中令人感兴趣的挑战，玻璃代表着进入了一个更不易控制的学科——液态。在这一节中，也许值得总结一下由于这种努力而取得了哪些成就，还需要做什么，该怎样去做等等。下面是对上述内容的个人见解。

### 4.8.1 信息量

首先，贯穿本章的一个主题在于最高精确度和信息量的实验结构信息的评述的需要以及依据体现实验所揭示的详细情况的模型来解释这些数据的需要。在阅读了最后三部

分的一些内容后，会看到原因很简单。某些类型的实验数据是会减弱信息量的，如：多原子固体的全散射函数、状态函数的振动密度以及厚样品的高分辨率显微照片等等。这种数据可以被认为差不多与主要以不同规则为基础的一些模型相符合。很明显，实验数据确实具有高的信息量，例如，基本的非晶态四面体半导体的高分辨双体相关函数，又比如，一些不同的模型与实验近似相符。但是直到最近，很明显，任何模型都不能获得达到实验精确性的吻合(这一点有人认为存在争论)，只有用快速廉价的计算合成以及耐心持久的研究工作，才能有足够的选择方案可供考查和检测，以使得模型能“习惯于”实验结果的难以捉摸。

那么，这种情况如何来改进呢？

实验技术已经相当完善，希望能应用“新的奇迹般”的技术而得到重要的突破被认为是不现实的。举个例说，要看到非晶态 Ge 弹性散射测量发展到足以允许任何数量的跳跃的出现是很困难的，尽管高 $Q_{max}$的 X 射线和中子散射测试的应用的不断增加将带来不断的进步和发展。对于多原子固体，通过更多地利用那些能够对部分或部分子集的加权和进行考查的技术，要获得进展是可能的。因此，具有同位素置换的中子散射技术、XAFS 技术以及大功率 X 射线非常规散射技术的应用成为进一步集中努力的领域。XAFS 技术的发展已经得到了很大的进步。随着对多重散射占支配地位的低能区域进行成功分析的不断增加的可能性，有可能使得信息经常被扩展到超过最相邻的位置。不仅如此，将 X 射线非常规散射技术和 XAFS 技术相结合以使它们互相弥补对方的不足的可能性一直是令人兴奋的期望。随着高电压和高分辨率电子显微镜的最新发展，可以预计这项技术具有无限的潜力，能够达到预期的结果，具有其它技术所很难达到或根本不可能达到的0.5—1.5nm 程度的清晰的信息。

·p.271·

以固体的激发为基础的结构技术很可能在不远的将来会得到更进一步的发展。这部分是因为直到现在像中子非弹性散射这样的技术一直部分地被应用。动态结构因素中新的信息的范围仍然有待观察：对按照结构模型面存在的数据的分析问题还没有得到解决。由部分动态结构因素引起的可能性显然很大，但实验中的困难以及按照中子束时间所花费的费用仍然是很严峻的不利因素。另一个强调振动研究中进展的可能性的原因来自于这样一个事实，也就是还有许多事情等待去做。我认为一种说法仍然是正确的，即：对于单原子氧化物玻璃的振动光谱没有一种令人信服的全面的解释。关于 NMR 技术在硅酸盐中的最新应用的简要的描述足以使读者相信这项技术的潜力也是无限的。作为制备、组成、温度等的函数的阴离子形成的完善的知识，能够回答一些突出的结构问题。

计算能力已经达到使得施加在结构模拟上的一些限制不再是难以克服的了。选择正确的势能函数的问题仍然存在，但是计算机时间上的约束不再促成以前普遍存在的不愉快的问题了。对非常复杂的多原子非晶态系统的计算从开始就有很明显的吸引力。除了对用真实势能函数计算出的结果有把握外，已经增长的计算能力已经导致低级的模拟技术的运用。在理论上至少可以通过应用类似于分子生物学家所用过的分子图解计算程序来消除建造模型时的单调乏味。对参数空间更详尽的研究有可能建立起原子配位最好的模型来代表实验数据。有一个例子是 Gladden(1990)近来进行的一项关于玻璃态二氧化硅的研究工作，他的耐心以及计算机预先排定的计划使得所研究的模型超过了30种。用最大

熵或 Monte Carlo 法与实验所得的衍射数据的吻合来进行自动的封闭的和客观的关于参数空间的研究工作也引起了注意，新近的一些例子证明了这一点。当然，现在有可能让计算机来建立一种与实验所得数据在统计误差范围内吻合，并给出现代实验所得的中子散射数据的精确度，这是在其它有效模型上受到强烈制约的。但这种工作也提出了一些难题，比如在这些数据中包含了多少结构信息，需要多少外加的限制以利于确定结构。有确定的资料表明，甚至是最精确的散射数据也不足以确定共价非晶态固体的结构以达到取得理解显微结构和宏观特性间的关系所必需的程度。事实上，出现了无法摆脱的现象。我们可得到的所有的信息，不足以在真正意义上来解释结构。采用另一种方法，在统计误差范围内与所有实验数据充分吻合的一组可能结构仍然相当广泛，因此主观判断仅仅是为了判断最后的选择。

### 4.8.2 微观和宏观特性

·p. 272·

对于这一章中一个一直被忽略的地方是试图将上述的研究与玻璃的宏观物理或化学性质联系起来。这些深奥的研究对那些和“社会和商业用途”的材料的生产打交道、或那些知识有限的人会有什么用处?答案是存在着微观结构知识的应用，但不是经常的。部分的原因是因为微观结构知识是很有限的，当然不足以支撑起20世纪巨大的工业，在21世纪也仍然是缺乏的。总结这篇述评，主要是关于一些已取得应用的和其它一些将要取得进展的地方。

首先，可以认为许多实验技术已纳入玻璃态主要现象的研究。例如，电子显微镜，小角X 射线衍射或中子散射已经成为晶核形成或玻璃陶瓷的诱导结晶过程研究的主要技术，或大量地用微观结构研究包括分相，非晶半导体的孔隙的形式，溶胶凝胶玻璃烧结等，通过准弹性中子散射进行包括玻璃转变在内的基本特变过程的研究等等。在更高的水平上，探测低频振动特性的技术阐述了低温热性质的详细内容，即：热容、热传导和热膨胀。

其次，虽然在过去不太注意，但现在仍有潜力来计算从迁移特性，如黏度、透气率、离子迁移率到电子能态密度并延伸到光电子特性等性质。包括首要原则的计算在内的范围需要继续观察，但已出现了有希望的前景。

碱金属硅酸盐模型的修正也允许对某种物理性质随成分而变化进行定性评价。例如，Greaves 已经指出在修正的无规则网络模型中的离子的渗透网络将作为离子传导的传导通道，修饰阳离子存在的易切变区域，描述了包括粘滞流动过程在内的一些过程。

·p. 273·

也许，更有可能的长期发展来自于与 Phillips 和 Thorpe 的工作有关的约束假说的探索。如4.2.1.2节所述，Phillips(1979)提出一种见解：机械自由度数和作用在一个原子上的约束的数目的关系，成为理解玻璃转变以及与成分有关的玻璃形成的关键。特别地，Phillips 根据平均原子配位数，将约束和作用在简单原子力场中的一个原子上的力联系起来，并获得了对性质的详细说明。易于形成玻璃的合适的成分与平均配位数2.4相对应。接着 Thorpe(1983)研究了平均配位数和网络的刚性之间的联系，这一由 Phillips 和 Thorpe (1985)提出的课题一直可追溯到 Maxwell 时期。Thorpe 指出网络在平均配位数的临界值2.4处会变得松弛。这在弹性模量和低频振动光谱中变得很明显。这些规则已经得到证实

(Thorpe 和 Cai,1989),稳定渗透和玻璃形成的课题由 Phillips 和 Thorpe(1985)通过矢量和标量的渗透的概念进行了综合。Robertson(1986,1991)用这些见解描述非晶 C 薄膜的硬度:特别地,如,将机械特性与 $sp^3$和 $sp^2$原子的比率联系起来,近程有序的范围聚集成簇以形成石墨的同素异形体。

### 4.8.3 结构模型—— 现在和未来

要总结出一种最好的玻璃结构来表达对玻璃最新的理解是困难的。因为大多取决于玻璃或非晶态固体的类型,对于这一观点,实验者和理论家甚至是作者本人都作了尝试。比较妥善的说法可能是:微晶和无规则网络被看作为极端的模型,对大多数材料而言,建立无规则网络或无规则密堆积硬球模型作为示范在早期的工作中当然是最合理的选择—— Occam 的鲜明的表述。近来的工作将转移到更复杂更多样更有序的结构上,至少在某种意义上隐含着一个有序或结构形成原理。甚至对某种材料在中程结构范围内是均匀的,连续无规则网络是真正连续的观点,现在也不能认为没问题,而认为结构本质上是颗粒状的则已被认为是可靠的。我相信,我们将不会再认为我们能够单独地在任何一种语言的具有诱惑力的简单形式中进行思考。

用什么可以代替还不十分清楚。不同种类的玻璃的许多不同的性质表明,我们不应被某些包罗一切的起始概念—— 适用于所有非晶态的重要的理论所束缚。至少目前不应这样。

对于单原子非晶态金属玻璃,非晶态四面体半导体(可能地),非晶态 $SiO_2$一样的氧化物,无规则模型所代表的是最确切的假设。尽管近来的证据有利于非晶硅的微晶模型和扭曲结构,但我相信,这些实验证据不足以推翻有利于无规则模型的假说。

对于其它许多玻璃,特别是那些具有密堆积区的,如非晶过渡金属——准金属合金,碱金属和碱土金属的硅酸盐、磷酸盐和硼酸盐,无序性作为主要概念将失去作用。实验中,如在金属-准金属(TM-m)的玻璃与畴相关区域中为局部化学有序,硅酸盐中的 M—M 有序,在硅酸盐中更适合的离子类型等等与无序的主要原则不一致,因此所有可能的结构都具有同样的可能性。表述以上的实验事实的这些材料的比较成功的模型包含一个相当大的优先度,如:受到与晶体相近的数值的约束的键长和键角,组成有序,像非晶 C 模型,TM-m 玻璃中的中程有序区域,以及那些在硅酸盐中可能优先于硼酸盐中的离子种类。

·p. 274·

我们能不能将这种模型看作是本质上无序而在真正的系统中外加了反映淬火速率且不足以改变它的(无序状态的)有序呢?或者将模型看作本质上有序但具有一个反映动态的或拓扑约束的无序度呢?其区别一部分是理性的和语义上的。哪一种是更理想的玻璃,可以设想到的是最快淬火的固体或是可代表结构空间中接近局部能量最小的区域的慢速退火材料。从标准的单晶来类推,后者更为明显。但是这些差别是否会引起工作上的一些思考呢,什么概念对在实际制备的情况下制成特殊成分更有用?再者,在讨论中有一点值得考虑,玻璃的结构是结构-形成原理的反映,还是它的而有的立体化学的反映,虽然这是一种不充分的表述,因为它取决于组成上的、动态的或是拓扑的约束。

从一种材料发展到另一种材料时,结构形成原则将发生什么变化,是否像 $SiO_2$中那样结构形成原则仅包含四面体键合和顶点连接,以及模型明显地受局部结构限制的无规

则的约束下而变得无序化。在碱金属硅酸盐中对阳离子具有局部有序的认识已在 Greaves (1985)的修正了的无规则网络模型中表述过了。但这是否已取得足够的成功来规定有序的范围了呢?对于某些玻璃,离子表现出聚集成簇的倾向,特别的是在渗透模型表明的较为集中的地方,或者是在原子间距不易与由修正的网络模型所包含的有限的无规则的约束相一致的地方。回答可能是否定的,在这些情况下以及对于 TM-m 合金,文章最后一段中所提出的问题不易回答。硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐和 TM-m 合金的晶体模型的相对的成功,表明有缺陷的有序而不是受约束的无序可作为基础结构形成原理的更好的指南。因此,在工作中有充分的理由去考虑以缺陷有序原理为基础的模型以及那些真正基于无序规则应用结构形成原理为基础的模型。要证明这些模型中的任何一个是否具有广泛的应用性将留待今后去解决。

## 4.9 致　　谢

除了 Pilkingkon 平板玻璃公司的慷慨的财政支持外,我要感谢许多人对这篇文章的准备所提供的帮助。Mrs. Pat Perrett 打印了稿件,Mr. Keith Papworth 拍了许多图片。与 Dr. Steve Gurman 和 Mr. Mark Eckersley 进行的关于4.7节的课题材料的讨论是很有价值的。不同的章节从与 Paul Fallon,Kai Gilkes,Dr. Azmat Saeed 和 Jiangguo Zhao 等讨论中获益匪浅。除了充分的精神上的支持之外,Catherine Gaskell 还纠正了我英文方面的许多不当之处。

## 4.10 参 考 文 献


Alben, R., Weaire, D., Smith, J. E., Brodsky, M. H. (1975), *Phys. Rev. B 11*, 2271.

Alder, B. J., Wainwright, T. E. (1959), *J. Chem. Physics 31*, 459.

Babanov, Y. A., Vasin, V. V., Ageen, A. C., Ershov, N. V. (1981), *Phys. Stat. Sol. 105*, 747.

Bärenwald, U., Dubiel, M., Matz, W., Ehrt, D., Vogel, W. (1988), *J. Non-Cryst. Solids 103*, 311.

Barker, J. A. (1977), *J. de Physique 38C-2*, 37.

Beeman, D., Alben, R. (1977), *Advances in Physics 26*, 339.

Beeman, D., Bobbs, B. L. (1975), *Phys. Rev. B 12*, 1399.

Beeman, D., Silverman, J., Lynds, R., Anderson, M. R. (1984), *Phys. Rev. B 30*, 870.

Bell, R. J. (1983), in: *The Structure of Non-Crystalline Materials 1982:* Gaskell, P. H., Parker, J. M., Davis, E. A. (Eds.) London, New York: Taylor & Francis Limited, p. 417.

Bell, R. J., Dean, P. (1972), *Phil. Mag. 25*, 1381.

Bellissent, R., Menelle, A., Chenevas-Paule, A., Chieux, P. (1985), *J. de Physique 12 Coll. C 8*, 93.

Belliveau, T. F., Simkin, D. J. (1989), *J. Non-Cryst. Solids 110*, 127.

Berger, S. D., McKenzie, D. R., Martin, P. J. (1988), *Phil. Mag. Lett. 57*, 285.

Bernal, J. D. (1960), *Nature 185*, 68.

Bernal, J. D. (1964), *Proc. Roy. Soc. A 280*, 299.

Binsted, N., Greaves, G. N., Henderson, C. M. B. (1985), *Contrib. Min. Pet. 89*, 103.

Birch, J. R., Cook, R. J., Harding, A. F., Jones, R. G., Price, G. D. (1975), *J. Physics D: Appl. Phys., 8*, 1353.

Biswas, R., Grest, G. S., Soukoulis, C. M. (1987), *Phys. Rev. B 36*, 7437.

Bouldin, C. E., Stern, E. A., von Roedern, B, Azoulay, J. (1984), *Phys. Rev. B 30*, 4462.

Brandriss, M. E., Stebbins, J. F. (1988), *Geochimica et Cosmochimica Acta, 52*, 2659.

Bray, P. J. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 95 u. 96*, 45.

Bray, P. J., Liu, M. L. (1983), in: *Structure and Bonding in Non-Crystalline Solids:* Waltafen, G. E., Revesz, A. G. (Eds.). New York, London: Plenum, p. 285.

Brown, G. S., Waychunas, G. A., Ponader, C. W., Jackson, W. E., McKeown, D. A. (1986), *J. de Physique 47 Coll. C 8*, 665.

Calas, G., Petiau, J. (1983), *Bull. Miner, 106*, 33.

Car, R., Parrinello, M. (1985), *Phys. Rev. Lett. 55*, 2471.

Car, R., Parrinello, M. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 204.

Cargill, G. S. (1970), *J. Appl. Physics 41*, 12.

Ching, W. Y. (1982), *Phys. Rev. B 26*, 6610.

Cochran, W. (1973), *Phys. Rev. B 8*, 623.

Comelli, G., Stöhr, J., Robinson, C. J., Jark, W. (1988), *Phys. Rev. B 38*, 7511.

Connell, G. A. N., Temkin, R. J. (1974), *Phys. Rev. B 9*, 5323.

Coombs, P. G., De Natale, J. F., Hood, P. J., McElfresh, D. K., Wortman, R. S., Shackleford, J. F. (1985), *Phil. Mag. 51*, L39.

Cowlam, N., Guoan, W., Garner, P. P., Davies, H. A. (1984), *J. Non-Cryst. Solids 61/62*, 337.

Cusack, N. E. (1987), *The physics of structurally disordered matter:* Bristol: Adam Hilger

Da Silva, J. R. G., Pinatti, D. G., Anderson, C. E., Rudee, M. L. (1975), *Phil. Mag. 31*, 713.

Dent-Glasser, L. S. (1979), *Zeit. für Kristallogr, 149*, 291.

Ding, K., Andersen, H. C. (1986), *Phys. Rev. B 34*, 6987.

Dubois, J.-M., Gaskell, P. H., Le Caer, G. (1985), *Proc. Roy. Soc., A 402*, 323.

Duffy, M. G., Boudreaux, D. S., Polk, D. E. (1974), *J. Non-Cryst. Solids 15*, 435.

Dupree, R., Holland, D., McMillan, P. W., Pettifer, R. F. (1984), *J. Non-Cryst. Solids 68*, 399.

Dupree, R., Holland, D., Williams, D. S. (1986), *J. Non-Cryst. Solids 81*, 185.

Dupree, R., Holland, D., Mortuza, R. (1987), *Nature 328*, 416.

Eckersley, M. C., Gaskell, P. H., Barnes, A. C., Chieux, P. (1988), *Nature 335*, 525.

Elliot, S. R. (1989), *Adv. Physics 38*, 1.

Ellis, E., Gaskell, P. H., Johnson, D. W. (1977), in: *Physics of Non-Crystalline Solids:* Frischat, G. (Ed.). Aedermannsdorf: Trans Tech. SA, p. 312.

Etherington, G., Wright, A. C., Wenzel, J. T., Dore, J. C., Clarke, J. H., Sinclair, R. N. (1982), *J. Non-Cryst. Solids 48*, 265.

Evangelisti, F., Proietti, M. G., Balzarotti, A., Comin, F., Incoccia, L., Mobilio, S. (1981), *Solid State Commun, 37*, 413.

Evans, R. (1990), *Molecular Simulation 4*, 409.

Evans, D. L., King, S. V. (1966), *Nature 212*, 1353.

Evans, K. M., Gaskell, P. H., Nex, C. M. M. (1983), in: *The Structure of Non-Crystalline Materials 1982:* Gaskell, P. H., Parker, J. M., Davis, E. A. (Eds.). London, New York: Taylor & Francis Ltd., p. 426.

Exharos, G. J. (1983), in: *Structure and Bonding in Non-Crystalline Solids:* Walrafen, G. E., Revesz, A. G. (Eds.). New York, London: Plenum Press, p. 203.

Feuston, B. P., Garofalini, S. H. (1988), *J. Chem. Phys. 89*, 5818.

Filipponi, A., Evangelisti, F., Benfatto, M., Mobilio, S., Natoli, C. R. (1989), *Phys. Rev. B 40*, 9636.

Finney, J. L. (1970), *Proc. Roy. Soc. A 319*, 479.

Finney, J. L. (1977), *Nature 266*, 309.

Finney, J. L., Wallace, J. (1981), *J. Non-Cryst. Solids 43*, 165.

Frank, F. C. (1952), *Proc. Roy. Soc. A 215*, 43.

Fuoss, P. H., Eisenberger, P., Warburton, W. K.,

Bienenstock, A. (1981), *Phys. Rev. Lett. 46*, 1537.
Galeener, F. L. (1983) in: *The Structure of Non-Crystalline Materials 1982:* Gaskell, P. H., Parker, J. M., Davis, E. A. (Eds.). London, New York: Taylor & Francis Ltd., p. 337.
Galeener, F. L. (1985), *Phil. Mag. Lett. 51*, L1.
Galeener, F. L., Sen, P. N. (1978), *Phys. Rev. B 17*, 1928.
Galeener, F. L., Wright, A. C. (1986), *Solid State Commun. 57*, 677.
Galeener, F. L., Leadbetter, A. J., Stringfellow, M. W. (1983), *Phys. Rev B 27*, 1052.
Galli, G., Martin, R. M., Car, R., Parrinello, M. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 555.
Gaskell, P. H. (1975), *Phil. Mag. 32*, 211.
Gaskell, P. H. (1979), *J. Non-Cryst. Solids 32*, 207.
Gaskell, P. H. (1982), *J. de Physique 43*, C 9-101.
Gaskell, P. H. (1983), in: *Topics in Applied Physics Glassy Metals II:* Berlin: Springer-Verlag 53, 5.
Gaskell, P. H. (1985 a), *J. Non-Cryst. Solids 75*, 329.
Gaskell, P. H. (1985 b), *J. de Physique 46*, C 8-3.
Gaskell, P. H., Mistry, A. B. (1978), *Phil. Mag. 39*, 249.
Gaskell, F. H., Saeed, A. (1988), *J. Non-Cryst. Solids 106*, 250.
Gaskell, P. H., Tarrant, I. D. (1980), *Phil Mag. B 42*, 265.
Gaskell, P. H., Gibson, J. M., Howie, A. (1977), in: *The Structure of Non-Crystalline Materials:* Gaskell, P. H. (Ed.). London: Taylor & Francis Ltd., p. 181.
Gaskell, P. H., Smith, D. J., Catto, C. J. D., Cleaver, J. R. A. (1979), *Nature 281*, 465.
Gaskell, P. H., Eckersley, M. C., Barnes, A. C., Chieux, P. (1991 a), *Nature 350*, 675.
Gaskell, P. H., Saeed, A., Chieux, P., McKenzie, D. R. (1991 b), in press.
Geere, R. G., Gaskell, P. H., Greaves, G. N., Greengrass, J., Binsted, N. (1983), in: "*EXAFS and Near-Edge Structure*", *Springer Series in Chemical Physics 27*, 256.
Gervais, F., Blin, A., Massiot, D., Coutures, J. P., Chopinet, M. H., Naudin, F. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 89*, 384.
Glndden, L. F. (1990), *J. Non-Cryst. Solids 119*, 318.
Goodmann, C. H. L. (1983), in: *The Structure of Non-Crystalline Materials 1982:* Gaskell, P. H., Parker, J. M., Davis, E. A. (Eds.). London, New York: Taylor & Francis Ltd., p. 151.
Greaves, G. N. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 71*, 203.
Greaves, G. N. (1990), in: *Glass Science and Technology*, Vol. 4B: Uhlmann, D. R., Kreidl, N. J. (Eds.), p. 1.
Greaves, G. N., Fontaine, A., Lagarde, P., Raoux, D., Gurman, S. J. (1981), *Nature 293*, 611.
Greaves, G. N., Gurman, S. J., Gladden, L. F., Spence, C. A., Cox, P., Sales, B. C., Boatner, L. A., Jenkins, R. N. (1988), *Phil. Mag. 58*, 271.
Greaves, G. N., Barrett, N. T., Antonini, G. M., Thornley, F. R., Willis, B. T. M., Steel, A. (1989), *J. Am. Chem. Soc. 111*, 4313.
Green, D. C., McKenzie, D. R., Lukins, P. B. (1989), *Mat. Sci. Forum 52 & 53*, 103.
Grimmer, A. R., Mägi, M., Hähnert, M., Stade, H., Samosau, A., Wieker, W., Lipmaa, E. (1984), *Physics Chem. Glasses 25*, 105.
Griscom, D. L., Friebele, E. T., Sigel, G. H., Ginther, R. J. (1977), *Structure of Non-Crystalline Solids:* Gaskell, P. H. (Ed.). London: Taylor & Francis, p. 113.
Guåker, R., Rafu, I., Urnes, S. (1974), *J. Non-Cryst. Solids 16*, 427.
Gurman, S. J. (1990), *J. Non-Cryst. Solids* (in press).
Gurman, S. J. (1992), *Structure of Amorphous Materials*, Cambridge: University Press (To be published).
Guttman, L., Rahman, S. M. (1988). *Phys. Rev. B 37*, 2657.
Hafner, J. (1980), *Phys. Rev. B 21*, 406.
Hafner, J. (1981), in: *Topics in Applied Physics, Glassy Metals I.* Berlin: Springer-Verlag, p. 46, 79.
Hafner, J., Tegze, M. (1989), *J. Phys. Condens. Matter 1*, 8277.
Hanson, C. D., Egami, T. (1986), *J. Non-Cryst. Solids 87*, 171.
Hanssen, K. O., Urnes, S. (1978), *Physics Chem. Glasses 19*, 34.
Hater, W., Müller-Warmuth, W., Meier, M., Frischat, G. H. (1989), *J. Non-Cryst. Solids 113*, 210.
Heine, V., Bullett, D. W., Haydock, R., Kelly, M. J. (1980), *Solid State Physics:* Ehrenreich, H., Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). New York: Academic Press, Vol 35.
Henderson, D. (1974), *J. Non-Cryst. Solids 16*, 317.
Hockney, R. W., Eastwood, J. W. (1981), *Computer simulation using particles:* New York: Mc Graw Hill.
Honeybone, P. J. R., Newport, R. J., Howells, W. S., Franks, J. (1991 a), *NATO ASI, Pisa 1990:* C. McHargue (Ed.). New York, London: Plenum Press.
Honeybone, P. J. R., Newport, R. J., Howells, W. S., Tomkinson, J., Bennington, S. B., Reven, P. J. (1991 b), *Chem. Phys. Lett.*, in press.
Hosemann, R., Hentschel, M. P., Lange, A., Uther, B., Brückner, R. (1984), *Zeits. für Kristallogr. 169*, 13.
Hosemann, R., Hentschel, M. P. Schmeisser, U., Brückner, R. (1986), *J. Non-Cryst. Solids 83*, 223.
Howie, A. (1978), *J. Non-Cryst. Solids 31*, 41.
Imaoka, M., Hasegawa, H., Yasui, I. (1983), *Physics Chem. Glasses 24*, 72.
Jackson, W. E., Brown, G. E., Ponader, C. W. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 93*, 311.
Jarman, R. H., Ray, G. J., Standley, R. W., Zajac, G. W. (1986), *Appl. Phys. Lett. 49*, 1065.
Kakinoki, J., Katada, K., Hanawa, T., Ino, T. (1960), *Acta. Cryst. 13*, 171.
Kamitakahara, W. A., Soukoulis, C. M., Buchenau, U., Grest, G. S. (1987), *Phys. Rev. B 36*, 6539.
Kawazoe, H. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 71*, 231.
Kawazoe, H., Takagi, M. (1983), in: *The Structure of Non-Crystalline Materials 1982:* Gaskell, P. H., Parker, J. M., Davis, E. A. (Eds.). London, New York: Taylor & Francis Ltd., p. 81.

Keating, P. N. (1966), *Phys. Rev. 145*, 637.
Keen, D. A., McGreevy, R. L. (1990), *Nature 344*, 423.
Kinney, W. I. (1976), *J. Non-Cryst. Solids 21*, 275.
Kirkpatrick, S., Gelatt, C. D., Vecchi, M. P. (1983), *Science 220*, 671.
Kirkpatrick, R. J., Dunn, T., Schramm, S., Smith, K. A., Oestrike, R., Turner, G. (1986), in: *Structure and Bonding in Non-Crystalline Solids:* Walrafen, G. E., Revesz, A. G. (Eds.). New York and London: Plenum Press, p. 303.
Konnert, J. H., Karle, J. (1973), *Acta Cryst. 429*, 702.
Konnert, J. H., Ferguson, G. A., Karle, J. (1974), *Science 184*, 93.
Konnert, J. H., D'Antonio, P., Karle, J. (1982), *J. Non-Cryst. Solids 53*, 135.
Krivanek, O. L., Gaskell, P. H., Howie, A. (1976), *Nature 262*, 254.
Krogh-Moe, J. (1962), *Physics Chem. Glasses 3*, 208.
Krogh-Moe, J. (1965), *Physics Chem. Glasses 6*, 46.
Krogh-Moe, J., Jurine, H. (1965), *Physics Chem. Glasses 6*, 30.
Kubicki, J. D., Lasaga, A. C. (1988), *Am. Miner. 73*, 941.
Lacy, E. D. (1965), *Physics Chem. Glasses 6*, 171.
Lamparter, P., Sperl, W., Steeb, S., Bletry, J. (1982), *Z. Naturforsch 37a*, 1223.
Lannin, J. S. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 97 & 98*, 39.
Lapiccirella, A., Tomassini, N., Lodge, K. W., Altmann, S. L. (1984), *J. Non-Cryst. Solids 63*, 301.
Leadbetter, A. J., Stringfellow, M. W. (1974), in: *Neutron Inelastic Scattering, Proceedings of International Conference*, Grenoble 1972. Vienna: IAEA, p. 501.
Leadbetter, A. J., Wright, A. C. (1972), *J. Non-Cryst. Solids 7*, 23.
Levin, E. M., Block, S. (1957), *J. Am. Cer. Soc. 40*, 95.
de Lima, J. C., Tonnerre, J. M., Raoux, D. (1988), *J. Non-Cryst. Solids 106*, 38.
Liu, S. B., Pines, A., Brandriss, M., Stebbins, J. F. (1987), *Phys. Chem. Minerals 15*, 155.
Liu, S. B., Stebbins, J. F., Schneider, E., Pines, A. (1988), *Geochimica et Cosmochimica Acta 52*, 527.
Ludwig, K. F., Warburton, W. K., Wilson, L., Bienenstock, A. (1987), *J. Chem. Phys. 87*, 604.
Luedtke, W. D., Landman, V. (1989), *Phys. Rev. B 40*, 1164.
McGreevy, R. L., Putztai, L. (1988), *Molecular Simulation 1*, 359.
McKenzie, D. R., Martin, P. J., White, S. B., Liu, Z., Sainty, W. G., Cockayne, D. J. H., Dwarte, D. M. (1987), Euro – MRS meeting June 1987, *Les Editions de Physique 17*, 203.
McKeown, D. A., Waychunas, G. A, Brown, G. E. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 74*, 349
Maley, N., Lannin, J. (1987), *Phys. Rev. B. 35*, 2456.
Maley, N., Lannin, J., Price, D. L. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56*, 1720.
Matsubara, E., Waseda, Y., Ashizuka, M., Ishida, E. (1988), *J. Non-Cryst. Solids 103*, 117.
Matz, W., Stachel, D., Goremychkin, E. A. (1988), *J. Non-Cryst. Solids 101*, 80.
Menelle, A., Flank, A. M., Lagarde, P., Bellissent, R. (1986), *J. Phys. 47 C 8*, 375.
Milberg, M. E., Peters, C. R. (1969), *Physics Chem. Glasses 10*, 46.
Misawa, M., Price, D. L, Suzuki, K. (1980), *J. Non-Cryst. Solids 37*, 85.
Mitra, S. K. (1982), *Phil. Mag. B 45*, 529.
Mitra, S. K., Hockney, R. W. (1983a), in: *The Structure of Non-Crystalline Materials 1982:* Gaskell, P. H., Parker, J. M., Davis, E. A. (Eds.). London, New York: Taylor & Francis Ltd., p. 316.
Mitra, S. K., Hockney, R. W. (1983b), *Phil. Mag. B 48*, 151.
Mobilio, F., Filipponi, A. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 97 & 98*, 365.
Mosseri, R., Dixmier, J. (1981), *J. Non-Cryst. Solids 44*, 383.
Mozzi, R. L., Warren, B. E. (1969), *J. Appl. Crystallogr. 2*, 164.
Murdoch, J. B., Stebbins, J. F., Carmichael, I. S. E. (1985), *Am. Miner. 70*, 322.
Musino, A., Piccaluga, G., Pinna, G., Narducci, D., Pizzini, S. (1989), *J. Non-Cryst. Solids 111*, 221.
Newell, R. G., Feuston, B. P., Garofalini, S. H. (1988), *J. Mater. Res. 4*, 434.
Oldfield, E., Kirkpatrick, R. J. (1985), *Science 227*, 1537.
Panek, L. W., Bray, P. J. (1977), *J. Chem. Phys. 66*, 3822.
Pettifer, R. F., Dupree, R., Farnan, I., Sternberg, U. (1988), *J. Non-Cryst. Solids 106*, 408.
Phillips, J. C. (1979), *J. Non-Cryst. Solids 34*, 153.
Phillips, J. C. (1982), *Solid State Physics:* Ehrenreich, H., Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). New York: Academic Press, 37, 93.
Phillips, J. C. (1986), *Solid State Commun. 60*, 209.
Phillips, J. C., Thorpe, M. F. (1985), *Solid State Commun. 53*, 699.
Phillips, J. C., Bean, J. C., Wilson, B. A., Ourmazd, A. (1987), *Nature 325*, 121.
Piermarini, G. J., Block, S. (1963), *J. Res. Nat. Bur. Stand, 67A*, 37.
Polk, D. E. (1971), *J. Non-Cryst. Solids 5*, 365.
Polk, D. E. (1972), *Acta Met. 20*, 485.
Postol, T. A., Falco, C. M., Kampwirth, R. T., Schuller, I. K., Yelon, W. B. (1980), *Physics Rev. Lett. 45*, 648.
Price, D. L., Carpenter, J. M. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 92*, 153.
Renninger, A. L., Rechtin, M. D., Averbach, B. L. (1974), *J. Non-Cryst. Solids 16*, 1.
Rivier, N. (1983), in: *The Structure of Non-Crystalline Materials 1982:* Gaskell, P. H., Parker, J. M., Davis, E. A. (Eds.). London, New York: Taylor & Francis Ltd., p. 517.
Rivier, N., Lissowski, A. (1982), *J. Physics A 15*, L143.
Robertson, J. (1986), *Adv. Physics 35*, 317.
Robertson, J. (1991), in: *NATO Advanced Study Institute. Pisa 1990:* McHargue, C. (Ed.). London: Plenum Press (to be published).
Robertson, J. L., Moss, S. C. (1988), *J. Non-Cryst. Solids 106*, 330.

Robertson, J., O'Reilly, E. P. (1987), *Phys. Rev. B 35*, 2946.
Rudee, M. L., Howie, A. (1972), *Phil. Mag. 25*, 1001.
Sadoc, J. F., Dixmier, J. (1976), *Mat. Sci. Eng. 23*, 187.
Sadoc, J. F., Mosseri, R. (1982), *Phil. Mag. B 45*, 467.
Sachdev, S., Nelson, D. R. (1985), *Phys. Rev. B 32*, 4592.
Saito, Y. (1984), *J. Phys. Soc. Japan 53*, 4230.
Sayer, D. E., Stern, E. A., Lytte, F.-W. (1971), *Phys. Rev. Lett. 27*, 1204.
Scott, G. D. (1960), *Nature 188*, 908.
Schneider, E., Stebbins, J. F., Pines, A. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 89*, 371.
Schramm, C. M., de Jong, B. H. W. S., Parziale, B. E. (1986), *J. Am. Chem. Soc. 106*, 4391.
Schulke, W. (1981), *Phil. Mag. B 43*, 451.
Selvaraj, V., Rao, K. L., Rao, C. N. R., Klinowski, J., Thomas, J. M. (1985), *Chem. Phys. Lett. 114*, 24.
Shuker, R., Gammon, R. W. (1970). *Phys. Rev. Lett. 25*, 222.
Smith, D. J., Stobbs, W. M., Saxton, W. O. (1981), *Phil. Mag. 43*, 907.
Soper, A. K., Neilson, G. W., Enderby, J. E., Howe, R. A. (1977), *J. Physics C 10*, 1793.
Soules, T. F. (1979), *J. Chem. Physics 71*, 4570.
Soules, T. F. (1982), *J. Non-Cryst. Solids 49*, 29.
Soules, T. F. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 73*, 315.
Soules, T. F. (1989), in: *"Glass 89" Survey papers of XVth International Congress on Glass, Leningrad*, p. 84.
Soules, T. F. (1990), in: *Glass Science and Technology*. Vol. 4A: Uhlmann, D. R., Kreidl, N. J. (Eds.), p. 268.
Stebbins, J. F. (1987), *Nature 330*, 465.
Stebbins, J. F. (1988), *J. Non-Cryst. Solids 106*, 359.
Steinhardt, P., Alben, R., Weaire, D. (1974), *J. Non-Cryst. Solids 15*, 199.
Stillinger, F. H., Weber, T. A. (1983), *Phys. Rev. A 28*, 2408.
Stillinger, F. H., Weber, T. A. (1985), *Phys. Rev. B 31*, 5262.
Temkin, R. J., Paul, W., Connell, G. A. N. (1973), *Adv. Physics 22*, 581.
Tersoff, J. (1988), *Phys. Rev. Lett. 61*, 2879.
Tesar, A. A., Varshneya, A. K. (1987), *J. Chem. Physics 87*, 2986.
Thorpe, M. F. (1983), *J. Non-Cryst. Solids 57*, 355.
Thorpe, M. F., Cai, Y. (1989), *J. Non-Cryst. Solids 114*, 19.
Tomassini, N., Amore Bonapasta, A., Lapiccirella, A., Lodge, K. W., Altmann, S. L. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 93*, 241.
Tuistra, F., Koenig, J. L. (1970), *J. Chem. Phys. 53*, 1126.
Turnbull, D. (1969), *Contemp. Physics 10*, 473.
Turnbull, D. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 75*, 197.
Ueno, M., Suzuki, K. (1981), *Res. Rep. Lab. Nucl. Sci. Tohuku Univ. 14*, 162.
Urnes, S., Anderson, A. F., Herstad, O. (1978), *J. Non-Cryst. Solids 29*, 1.
Vashishta, P., Kalia, R. K., Antonio, G. A., Ebbsjö, I. (1989a), *Phys. Rev. Lett. 62*, 1651.
Vashishta, P., Kalia, R. K., Ebbsjö, I. (1989b), *Phys. Rev. B 39*, 6034.
Warren, B. E. (1969), *X-Ray Diffraction*. Reading (Mass): Addison-Wesley.
Warren, B. E., Krutter, H., Morningstar, O. (1936), *J. Am. Cer. Soc. 19*, 202.
Waseda, Y. (1980), *The Structure of Non-Crystalline Materials:* New York: Mc Graw Hill, Ch. 5.
Waseda, Y., Suito, H. (1976), *Tetsu-to-Hagane 62*, 1493.
Waseda, Y., Suito, H. (1977), *Trans. Iron Steel Inst. Jap. 18*, 783.
Waser, J., Schomaker, V. (1953), *Rev. Mod. Physics. 25*, 671.
Westwood, J. D., Georgopoulous, P. (1989), *J. Non-Cryst. Solids 108*, 169.
Weber, M. J. (1981), in: *Laser Spectroscopy of Solids:* Yen, W. M., Selzer, P. M. (Eds.). Berlin: Springer, p. 227.
Wei, W. (1986), *J. Non-Cryst. Solids 81*, 239.
Woodcock, L. V., Angell, C. A., Cheeseman, P. (1976), *J. Chem. Phys. 65*, 1565.
Wooten, F., Weaire, D. (1987), in: *Solid State Physics*. Ehrenreich, H., Turnbull, D. (Eds.). Orlando: Academic Press 40, 2.
Wright, A. C. (1988), *J. Non-Cryst. Solids 106*, 1.
Wright, A. C., Leadbetter, A. J. (1976), *Physics Chem. Glasses 17*, 122.
Wright, A. C., Sinclair, R. N. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 76*, 351.
Yarker, C. A., Johnson, P. A. V., Wright, A. C., Wong, J., Greegor, R. B., Lytle, F. W., Sinclair, R. N. (1986), *J. Non-Cryst. Solids 79*, 117.
Yasui, I., Hasegawa, H., Imaoka, M. (1983), *Physics Chem. Glasses 24*, 65.
Yin, C. D., Okuno, M., Morikawa, H., Marumo, F., Yamanaka, T. (1983), *J. Non-Cryst. Solids 55*, 131.
Yin, C. D., Okuno, M., Morikawa, H., Marumo, F., Yamanaka, T. (1986), *J. Non-Cryst. Solids 80*, 167.
Yonezawa, F., Nosé, S., Sakamoto, S. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 95 & 96*, 83.
Zachariasen, W. H. (1932), *J. Am. Soc. 54*, 3841.
Zarzycki, J. (1970), *Compt. Rend. Acad. Sci. B 271*, 242.
Zarzycki, J., Mezard, R. (1982), *Physics, Chem. Glasses 3*, 163.

## 一般阅读资料

Cusack, N. E. (1987), *The Physics of Structurally disordered Materials*. Bristol: Adam Hilger.
Elliott, S. R. (1990), *Physics of Amorphous Materials*. London and New York: Longmans.
Hosemann, R., Bagchi, S. N. (1962), *Direct Analysis of Diffraction by Matter*. Amsterdam: North Holland.
Wright, A. C. (1974), "The structure of amorphous solids by X-ray and neutron diffraction" in Advances in Structure Research and Diffraction Methods, Vol. 5, Pergamon, Oxford.
Zallen, R. (1983), *The Physics of Amorphous Solids*.

New York: Wiley.
Zarzycki, J. (1991), *Glasses and the Vitreous State*. Cambridge: Cambridge Univ. Press.

# 5 氧化物玻璃

**Harold Rawson**
Emeritus Professor of Glass Technology, University of Sheffield, Sheffied, U. K.
(张勤远译 姜中宏校)

## 目录

## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $A$ | 化学元素符号 |
| $B$ | 化学元素符号 |
| $G$ | 最大生长速率(毫米/分)的倒数 |
| $K$ | $SiO_2/B_2O_3$摩尔比 |
| $M$ | 化学元素符号 |
| $n$ | 计数 |
| $n^*$ | 平均链长 |
| $Q$ | 提取物质量 |
| $Q_n$ | 含有 $n$ 个桥氧的 $SiO_4$四面体 |
| $R$ | $NaO_2/B_2O_3$摩尔比 |
| $r$ | 离子半径 |
| $R$ | 化学元素符号 |
| $t$ | 时间 |
| $T_g$ | 玻璃转变温度 |
| $U_m$ | 晶体生长的最大速率 |
| $x$ | Pauling 电负性值 |
| $x$ | 玻璃中 $R_2O$ 的摩尔分数 |
| $x$ | 原子数 |
| $y$ | 原子数 |
| $z$ | 离子电荷数 |
| $\gamma$ | 阳离子因素,中等碱度 |
| $\eta(U_m)$ | 最大生长速率的温度 |
| $\Lambda$ | 光学碱度 |
| $\nu_{-oi}$ | 探测离子吸收频率 |
| $\nu_{-fi}$ | 自由离子吸收频率 |
| $\nu_{gi}$ | 测得的玻璃中离子吸收频率 |
| A. U. | 埃单位 |
| CVD | 化学气相沉积 |
| DC | 直流 |
| ESCA | 化学分析电子光谱 |
| ESR | 电子自旋共振 |
| EXAFS | 扩展 X 射线吸收精细结构 |
| MAS NMR | 魔角自旋核磁共振 |
| NBO | 非桥氧 |
| PES | 光电子能谱 |
| r. m. s | 均方根 |

| | |
|---|---|
| UV | 紫外 |
| XAFS | X 射线吸收精细结构 |
| XANES | X 射线吸收近边缘结构 |
| XRD | X 射线衍射 |

• p. 282 •

# 5.1 氧化物系统玻璃形成

氧化物玻璃被认识和应用已逾4000年。最初由罗马传入的玻璃吹制工艺得到了发展并成为当时的一项工业。玻璃的切磨及雕刻等加工技术也得到了相应发展。尽管当时对材料特性以及制造工艺的物理原理还没有科学的认识，工艺师们却能创作出许多高质量的艺术品，甚至其中的一些至今也很难复制。

直到本世纪初，玻璃组成也无多少实质性的变化。大多数玻璃属钠-钙-硅系列，硅为主要成分，并按需要加入少量着色成分(见5.2节)。

1647年Ravenscroft在玻璃中引用了一种新组分，得到了约含30wt%PbO的硅酸盐玻璃。PbO的引入大大增高了玻璃的折射率，使其切磨后灿烂耀目。1750年Hall和Dolland用这种新组分玻璃制作了第一个消色差双层透镜。然而，被认为是玻璃科学开始的应是Schott，Abbe和Zeiss在19世纪末的工作。为减少透镜二次色散Schott系统研究了氧化物玻璃组分对其光学性质的影响。在透镜设计时，一些以前从未用作玻璃组分的氧化物，如BaO等被掺入玻璃中，并于1886年成立了Jena玻璃厂以从事新玻璃的生产和销售。

当时还不可能从玻璃结构角度对玻璃的组成与性质的关系作出推测，直到19世纪30年代在这方面的工作进展仍然不大。早期有关氧化物玻璃结构的论文完全是抽象的，很大程度上受化学家思想的影响，试图用物理化学来解决氧化物玻璃结构。

19世纪30年代初期，已经知道$SiO_2$，$B_2O_3$，$GeO_2$，$P_2O_5$，$As_2O_3$等氧化物熔融可形成玻璃，在含有这些氧化物和其它一些氧化物，尤其是碱及碱土氧化物的二元及多元系统中可以扩大玻璃的形成区。19世纪做过的一些工作，如Roscoe(1868年)的实验表明BaO-$V_2O_5$系统可形成稳定的玻璃，Berzelics(1834年)研究的几个碲酸盐玻璃系统，后来被证明是十分重要的，却曾被人们遗忘。

现在知道很多化学性质不同的氧化物系统都能形成玻璃。除刚才所列举的系统外，一些铝酸盐、钼酸盐、钛酸盐、铌酸盐、镓酸盐、钨酸盐、钽酸盐等系统都形成玻璃。一些含有简单离子盐的玻璃，尽管技术应用上的价值不大，却是很有趣的一类，如有些从熔融无水盐或从水溶液中制造的硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐及硫氰盐等玻璃。

• p. 283 •

采用急冷法，可将更多的物质加入上述的玻璃形成体中或者扩展一些特殊玻璃系统的形成区(Scherer和Sxhultz，1983)，上述所列举的大多数组分并不需要特别的冷却速度便能形成玻璃。

### 5.1.1 Zachariasen无规网络学说

1932年Zachariasen向玻璃学科迄今仍未解决的两个关键问题走出了第一步，即回答了氧化物玻璃是怎样的，为什么有些氧化物能形成玻璃，而另一些则不能。

Zachariasen的论文(1932)因其强调氧化物玻璃的结构和性质而著称，论文完全是理论性的和定性的，前人从未有相关的报道。

作为一位晶体学家，Zachariasen 熟知早期硅酸盐晶体结构的 X 射线衍射研究成果，其论文的核心假说是玻璃氧化物不可能具有比晶态结构高得多的内能。玻璃态和晶态具有同样的以简单形式相连的氧多面体，只是玻璃态的键强、键角有一定变化范围。物质只有以氧多面体角顶相连的方式才易进入玻璃态的无规网络面不引起结构晶格能的增加(强调晶格能这一观点后来遭到 Morey(1934)的批评，Morey 指出，大量实验研究表明晶格能变化的影响微乎其微)。

· p. 284 ·

图 5-1 给出了某一假定的氧化物 $A_2O_3$ 晶态及玻璃态结构示意图。其中的氧多面体为 $AO_3$ 三角形，每一 $AO_3$ 三角形仅以桥氧顶角联结。氧化硅玻璃的基本多面体为 $SiO_4$ 四面体，每一 $SiO_4$ 四面体通过共角顶方式与其邻近的 $SiO_4$ 四面体相联，"无规则网络"可以从图 5-1 中清楚看到。

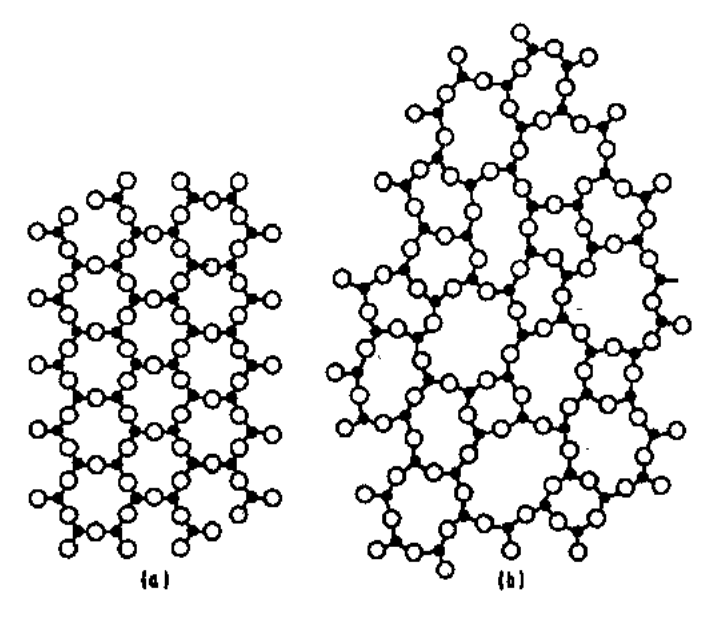



图 5-1 某一假设氧化物二维结构示意图。(a)晶态度；(b)玻璃态(Zachariasen，1932)

Zachariasen 认为，氧化物成玻璃其结构单元无序联接面不增加内能须遵守以下规则：

(1)每一氧原子不得与两个以上 A 原子结合。

(2)围绕 A 原子的氧原子数必须最少。

(3)氧多面体共角顶联接，不能共边或共面。

(4)每一多面体必须至少有三个顶角通过桥阳离子与相邻多面体联结，形成三度空间连续网络。

所有形成玻璃的氧化物均遵循 Zachariasen 规律，$BeF_2$ 具有与 $SiO_2$ 相似的结构，也遵循这一规律。

### 5.1.2 氧化物玻璃结构的早期实验研究

Zachariasen(1932)的论文发表不久，Warren 等用 X 射线衍射方法研究了大量简单硅酸盐玻璃结构，Warren(1941)总结了实验对无规网络模型作出了解释，并对碱及碱土金

属阳离子引入玻璃的方式提供了重要的资料，如图 5-2 所示，其主要内容如下：

(1)阳离子处于网络结构的大空隙中。

(2)每一多余的氧离子的引入，使一个 A—O—A 桥断开，形成两个非桥氧。

引入的阳离子正电荷被非桥氧负电荷中和，具有相似结构的氧化物对网络结构起到修饰作用。

当时，大多数对玻璃结构的研究都是以不同的实验方法研究硅酸盐玻璃，因此，对 Warren 的解释普遍感到满意，一些工作者补充了大量更详细的工作，尤其是关于网络形成阳离子配位数随玻璃成分发生变化的系统 Warren-Zachariasen 无规则网络模型已经对氧化物玻璃结构和性质提供了有价值的基础，特别值得提及的是 Copper(1982)，他认为值得重新评述 Zachariasen 的论文，就其拓扑含义重新作一解释。但若只强调 Zachariasen 所说的玻璃形成条件，而非其结构，那么将会引出更多的问题。

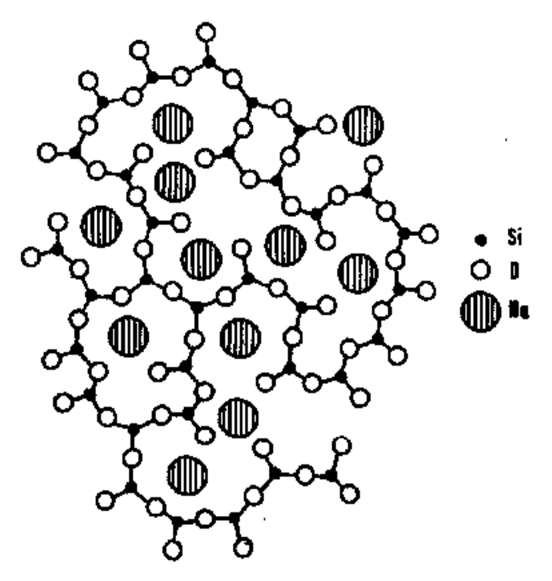



图 5-2 钠硅酸盐玻璃二维结构示意图(Warren，1941)

• p. 285 •

### 5.1.3 影响玻璃形成的因素

熔体形成玻璃的原因是在某一低于液态温度范围内，晶体生长及成核速度低于冷却速度，这需要将熔体冷却到转变温度以下无析晶。这样，对一特定物质玻璃形成问题的理解就转变成决定成核和晶体生长速率的问题。Uhlmann 等在实验和理论上对过冷氧化物熔体的成核及析晶动力学作了大量的研究(Uhlmann 1977，1985；Uhlmann 和 Yinnon 1983)，这些工作对玻璃科学大有益处，但在对新玻璃形成组分的预测及为什么某些组分比其它组分更易形成玻璃等的理解上存在较大局限性。经典的成核与晶体生长理论方程所描述的成核及晶体生长速率与温度的关系，存在许多不易测量或者不能用简单方法使其与材料成分和结构相联系的热力学及动力学参数。

因此，不难理解许多工作者致力于寻找简单参量的原因，这些参量可以直接预测玻璃组分形成的能力，比用基础理论更好。

### 5.1.4 键型与玻璃形成

许多学者提出用原子间键作为玻璃形成参量比用物质的结构更合适，其目的是寻求可以覆盖包括如硒在内的较宽的元素和氧化物玻璃形成参量。Winter(1955)认为材料的玻璃形成能力与每一原子外壳 p 电子数有关，最适宜的 p 电子数为 4，但玻璃可由每一原子含有 2 到 4 个 p 电子的物质形成。然而这一隐含着的关系尚不清楚，并且对物质中玻璃形成能力有一相当的变化范围这一事实难以作出较好的解释。

Stanworth 提出的电负性参量具有一定意义，其直接导致了碲酸盐玻璃的发现。Stan-

worth(1946,1984a,b,1952)在一系列论文中着重于研究了由组成原子间电负性差所测得的原子间键的共价程度。利用泡利电负性值,硅 1.8,氧 3.5 及共价程度与电负性差的泡利曲线,可以发现 Si-O 键的共价键为 50%。对一般的玻璃形成氧化物(网络形成体)而言,阳离子电负性为 1.8~2.1,对中间氧化物(合适条件下可成为网络形成体),其电负性值为 1.5~1.8 对网络修饰体,如碱、碱土氧化物,其电负性值在 0.7~1.7 之间。Stanworth 指出碲的电负性值和磷相同,都为 2.1,这意味着 $TeO_2$ 与 $P_2O_5$ 相类似,可以成为玻璃形成体。由此导致其对碲酸盐系统玻璃形成的研究(见 5.12 节)。

· p. 286 ·

在最近的一篇文章中,Stanworth(1979)评述了氧化物玻璃形成的最新资料,认为单用键型作为参量是不够的。他认为,最概括地说要使化合物 $A_xB_y$ 能够从熔体中形成玻璃,必须有足够开放,足够共价的网络结构。除非在熔体缓慢冷却时其结构在三度空间非常开放,否则必须急冷才能形成玻璃。这似乎是 Zachariasen 规则之后的反馈。

简单键型标准很难作为玻璃形成的基本参量,尽管其对某些特殊化合物基团具有一些价值。包括具有较大配位键的离子盐(如熔融硝酸盐玻璃,见 5.1.5 节)和大量金属系统,许多成玻璃的无机物质具有非常不同的键型。

### 5.1.5 键强与玻璃形成

Sun(1947)认识到熔融和结晶过程常伴随着原子间键的断裂,键愈强,结构重组时愈缓慢,因而冷却时可能成玻璃状。依据单键强计算值,Sun 指出 $SiO_2$,$B_2O_3$ 等玻璃形成氧化物具有很高的键强。由于注意到结构因素的重要性,他清楚地认识到这一联系的局限性。在异形连锁结构中(Evans,1946),某些键很强而另一些键较弱,很难弄清哪个键与玻璃形成相关,$CO_2$ 就是最典型的例子。

Ranson(1956)指出若用键强作为玻璃形成的参量,同时必须考虑在熔点的破坏键热能。因而玻璃形成可以简单看作是单个键强与熔点比值的大小。因 B—O 键很强,而 $B_2O_3$ 熔点相对较低(450 度),这就解释了为什么氧化硼熔体几乎不析晶的原因。

Rawson(1956,1967)将这一理论扩展到二元及多元系统,指出在液相线温度较低的区域常常会发现玻璃形成区或低失透速率区。

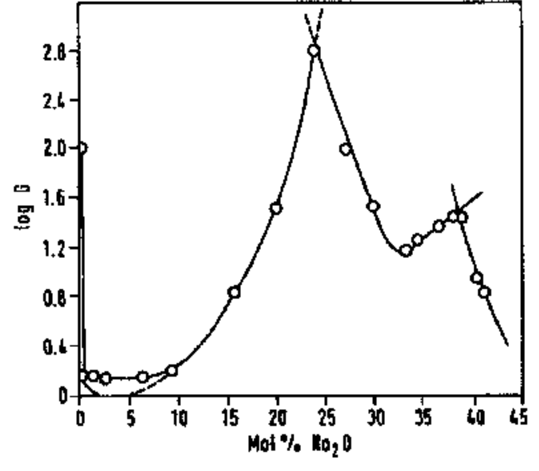



图 5-3 $Na_2O$-$SiO_2$ 系统 $\log C$ 随 $Na_2O$ 含量的变化(Dietzel 和 Wickert,1956)

图 5-3 为 Dietzel 和 Wickert(1956)研究的 $Na_2O$-$SiO_2$ 系统结果。$G$ 为最大生长速率(mm/min)倒数,在 $Na_2O$-$SiO_2$ 二元硅酸盐玻璃相图共熔点附近。$G$ 值越大则结晶速率越低。图 5-4 给出了熔体温度时 $CaO$-$Al_2O_3$ 系统的影响,其中 $CaO$,$Al_2O_3$ 均非玻璃形成体(Rawson,1967)。在 $CaO$-$Ga_2O_3$ 系统中,Wichard 和 Day(1984)依据临界冷却速率给出了共熔点稳定玻璃组分:含 $Ga_2O_3$ 37.5mol%。

· p. 287 ·

因受一些因素(见 5.2 节)的影响商品玻璃的组成一般比较复杂,其一是某些氧化物的加入常可降低液相温度,使玻璃不易失透。

应该看到玻璃稳定性与低液相线温度间简单的关系在某些氧化物系统中是不能成立的。这并不足为怪,因为结构因素起重要作用,与动力学和热力学能量各项合并的参数会出现相反的变化。还得认识到一些熔体含有未知量的 $CO_2$ 和水,既影响液相温度又同时引入了某些玻璃形成研究中很少考虑的复杂因素。

· p.288 ·

这样强调液相线温度很显然是基于成核及晶体生长经典理论的定性思想(Cohen 和 Turnbull,1961)。尽管尚存在许多不足,液相线温度参量标准在金属玻璃、氧化物玻璃等方面仍非常实用。然面,因为没有简单的方法预测元素及化合物的熔点和二元及多元系统组分与液相线温度的变化,这种方法也只限于作为一种简单预测手段。

最近的研究表明(Chechetkina,1990)键、熔点与玻璃形成存在一定的关系,大多数元素和特定化合物,其熔点对平均原子化能量值都密集在一直线上,而玻璃形成化合物都低于一直线。若假定这一玻璃形成物质反常的低熔点与温度的"三中心键"形成有关,这会改变结构各点的正常共价键成分。尽管 Ubbelohde(1965)以前曾讨论过玻璃熔点与结构的关系,但这一工作却是首次用来讨论玻璃形成的关系。

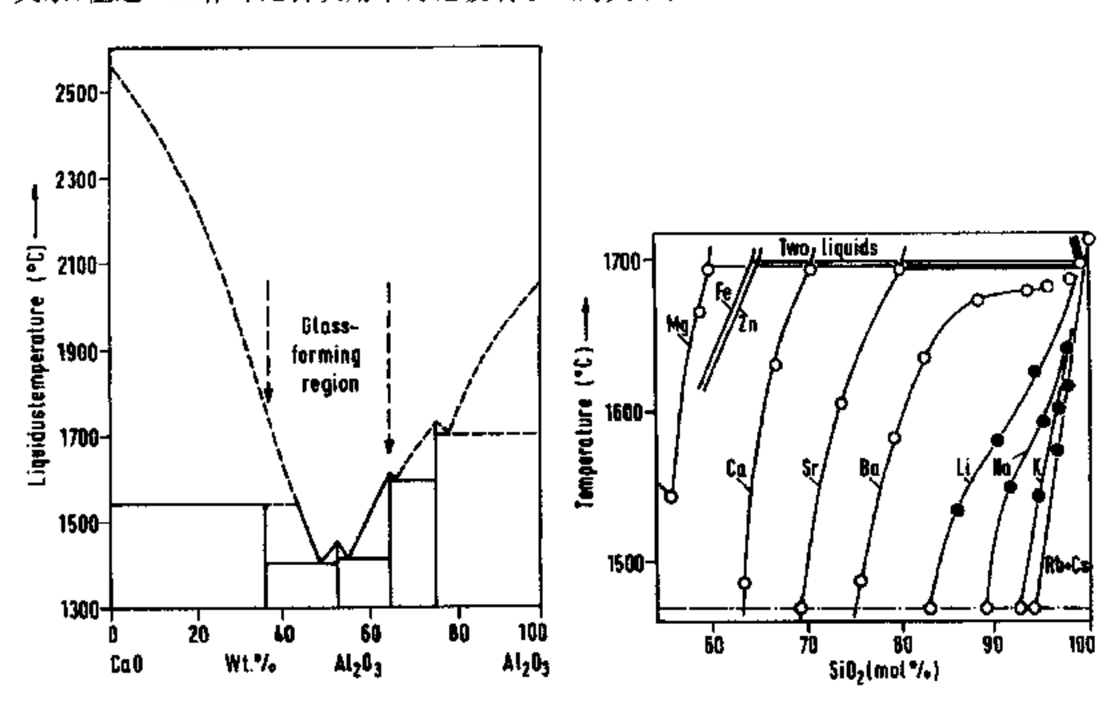



图 5-4 CaO-$Al_2O_3$ 系统相图中玻璃形成区(Rawson, 1967)

图 5-5 二元硅酸盐系统不互溶范围(Levin 和 Block, 1957)

## 5.1.6 氧化物系统不互溶

许多二元硅酸盐及硼酸盐玻璃系统,存在较宽的分相区,如图 5-5 所示。不互溶是含有相对较高场强阳离子系统的特性。$BaO$-$SiO_2$,$Li_2O$-$SiO_2$ 系统虽能形成单一相熔体,但熔体曲线在富硅区与理想值有较大的偏差。

尽管分相熔体的每一组分冷却后均可成玻璃，但得到的材料存在较粗粒度，分相没有实用价值。然而，可以通过在分相熔体中加入少量第三种组分，尤其是加入碱金属氧化物，获得单一相(Shartsis 等，1958)。在科学和技术应用上有意义的是许多二元及三元系统的不互溶常发生在液相线以下，图 5-6 给出了 $R_2O$-$SiO_2$ 系统液相线下不互溶区。玻璃分相常常只形成很小的颗粒，必须用电子显微镜或灵敏度较高的光散射测量。分相形态取决于玻璃组成和在高于转变温度的热处理。许多玻璃的物化性能很大程度上受液相线下不互溶的影响，因而其性能也受热处理方法的影响。

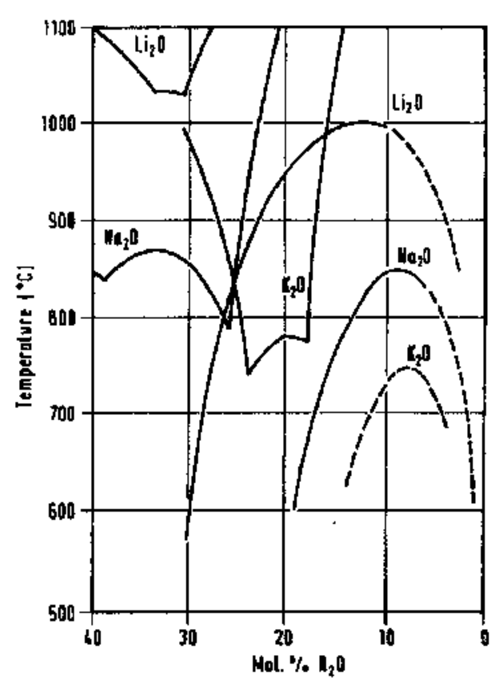



图 5-6 $Li_2O$-$SiO_2$，$Na_2O$-$SiO_2$ 及 $K_2O$-$SiO_2$ 系统液相线下不互溶区及相应熔融曲线(Schoz，1988)

· p. 289 ·

早期认为不互溶是由于不同离子位能的阳离子对氧离子配位的竞争造成的(见 Levin 和 Block，1957)。现在 Cahn 和 Charles(1965)对液相线下不互溶的讨论基于各相自由能与组成曲线受温度的作用(例如对冶金相图的解释，Raynor，1970)。

## 5.2 商品氧化物玻璃

表 5-1 给出了一些重要的商品玻璃化学组成，以便于介绍其一般特征。各类型的玻璃因制造者的不同，其成分稍有差异。由于商品玻璃的实际需要，应用所需，或是制备过程引入的原因，大部分商品玻璃都含有较多的氧化物组分(见本卷第 1 章)。

第一类的 3 种玻璃(玻璃 1～3)分别为浮法玻璃、器皿玻璃和白炽灯泡用玻璃，其化学成分很相近。这些玻璃器皿的制备成型有其一定的黏度-温度特性。玻璃具有良好的化学稳定性，而且原材料价格低廉。此外，除对玻璃 3 需要控制热膨胀系数外，对其它两种玻璃没有特别的技术要求。

玻璃 4 为传统的铅晶质玻璃成分，较高的 PbO 含量使玻璃具有高的折光率，打磨后灿烂耀目，类似成分的玻璃还被用于制造用作白炽灯的高电阻玻璃。

· p. 290 ·

玻璃 5～7 为重要的硼酸盐系统玻璃。玻璃成分 5 因具有较低的热膨胀系数和良好的抗酸、抗化学侵蚀能力，被广泛用于制造化学器皿及厨房烧具。玻璃 6 和 7 具有与某些金属相一致的热膨胀系数用作封接玻璃。玻璃 6 用于封接铁-镍-钴合金、铁镍合金、镍铬合金、铁镍合金，并广泛用于管道大面积封口及端口小范围封接。玻璃 7 具较低的热膨胀系数，可以封接钨。

**表 5-1　一些商品玻璃成分**(wt%)

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $B_2O_3$ | MgO | CaO | PbO | $Na_2O$ | $K_2O$ | BaO | $Li_2O$ | $La_2O_3$ | $Ta_2O_5$ | $ThO_2$ | ZnO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 72.8 | 0.7 | | 3.6 | 8.8 | | 13.8 | | | | | | | |
| 2 | 72.0 | 1.3 | | 3.5 | 8.2 | | 14.3 | | | | | | | |
| 3 | 71.5 | 2.0 | | 2.8 | 6.5 | | 15.5 | 1.0 | | | | | | |
| 4 | 56.0 | | | | | 29.0 | 2.0 | 13.0 | | | | | | |
| 5 | 80.8 | 2.2 | 12.0 | 0.3 | 0.3 | | 4.2 | 0.6 | | | | | | |
| 6 | 67.5 | 2.5 | 21.7 | | | | 3.2 | 4.2 | | | | | | |
| 7 | 75.5 | 2.6 | 16.0 | | | | 3.7 | 1.7 | | | | | | |
| 8 | 52.9 | 14.5 | 9.2 | 4.4 | 17.4 | | 1.0 | 1.0 | | | | | | |
| 9 | 67.0 | 5.0 | | | | | 7.0 | 8.3 | 11.7 | 0.6 | | | | |
| 10 | 68.3 | 0.2 | 2.2 | 4.6 | | 2.9 | 14.4 | 7.0 | | | | | | |
| 11 | 26.9 | 0.5 | | | | 71.3 | 1.0 | | | | | | | |
| 12 | | | 20.0 | | | | | | | | 36.0 | 28.0 | 16.0 | |
| 13 | 5.5 | 17.5 | 16.0 | | 9.5 | | | | 52.0 | | | | | |
| 14 | 5.0 | | 17.0 | | | 64.0 | | | | | | | | 14.0 |

玻璃 8 属高熔点、低碱铝硅酸盐系统玻璃，即所谓的 E 玻璃，用于玻璃钢(玻璃纤维增强复合材料)和玻璃纤维纺织物的制造起电绝缘作用。

玻璃 9 为电视机显像管的玻璃组分。

玻璃 10 及 11 为光学玻璃，其折光率分别为 1.518 和 1.805。玻璃 12 也用作光学玻璃(折光率为 1.85)，可以用其替代高铅玻璃，制造高精度透镜系统。

玻璃 13 在高温下能抗钠蒸气侵蚀，可镀膜于低压钠灯的玻璃泡内电弧管上。

玻璃 14 为焊接玻璃，550℃时其流动性很好，可用于无变形焊接。类似于组分 3，由碱-钙玻璃制得。焊接玻璃热膨胀系数必须与所要焊接物质相符合。

Volf(1967)，Scholze(1988)及 Rawson(1980)概括总结了技术玻璃的性能及一些系统组分与玻璃性能的关系，其它一些重要的技术玻璃将在以后的章节中分别作介绍。

## 5.3　融石英玻璃

### 5.3.1　制造工艺及杂质含量

融石英玻璃为单一组分的氧化物玻璃，具有广泛的用途，如用于高强度弧光灯和钨卤灯的灯泡、实验室和化学工厂用的化学器皿及目前的通信光纤等，其制造方法很多(Beales. Day，1980；Gambling，1980，1986)，(Dumbaugh，Schultz，1969；Damielson，1982)，根据玻璃杂质含量、含水量、化学计量比等的不同融石英玻璃性能可分为不同的级别(表 5-2)。

最初的融石英玻璃由纯石英砂或粉碎的巴西石英在2000℃熔融制得。在早期一些工艺中，将石英焰熔于靶上形成熔石英玻璃毛坯。现在可将原料在真空或低压条件下熔融于耐高温的金属或石墨坩埚内。玻璃中的杂质主要源于原材料、坩埚及缺氧条件下熔体反应引起的一些产物，此时玻璃组成可表达为$SiO_{2-x}$，$x=10^{-5}-10^{-4}$(Bell 等，1962)。

• p. 291 •

最初为满足半导体工业的高纯度的需要，融石英玻璃由$SiCl_4$水解或火焰中氧化制得。水解产物中含有较高含量的水，以—OH基团形式存在，为满足光通信用高纯度光纤玻璃的需要，目前广泛采用各种气相沉积工艺来制造融石英玻璃(Sol-gel 技术也用于制造融石英玻璃见第1章)。

**表 5-2 各种级别熔石英玻璃内杂质含量**(Rawson，1967)

| 生产厂家及型号 | 生产方法 | 主要金属杂质含量(ppm) | 水份 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|
| Thermal syndicate Grades OG & OH | 火焰熔融法 | Al 10<br>B<0.5<br>Ca 0.35<br>Fe 0.51<br>Na 0.06 | 0.04wt.% as OH | a |
| Thermal syndicate Grade IR | 电熔融法 | Al 50<br>Sb 0.23<br>B<0.5<br>Ca 0.4<br>Fe 0.74<br>Na 4 | 0.003wt.% as OH<br>as OH | a |
| Thermal syndicate Spectrosil | $SiCl_4$ 火焰气相水解法 | Al<0.02<br>Ca<0.1<br>Fe<0.1<br>Na<0.04 | 0.12wt.% | a |
| Thermal syndicate Spectrosil WF | $SiCl_4$ 气相氧化法 | 光谱纯石英 | as IR +0.05wt.% Cl | b |
| GE(USA)201 | 熔融法 | 总杂质含量=240ppm<br>$Al_2O_3$=180ppm | 无水 | c |
| GE(USA)204A | 熔融法 | 总杂质含量=110ppm<br>$Al_2O_3$=52ppm<br>CaO=23ppm | 无水 | c |
| Corning 7943 | $SiCl_4$ 水解火焰法，氢气中石墨芯棒上烧结 | 与光谱纯石英大致相同 | 0.001wt.% as OH | c |
| Corning 7940 | $SiCl_4$ 水解火焰法 | 可忽略不计 | 0.1wt.% as OH | c |
| Cab-O-Sil 0 | $SiCl_4$ 水解粉末气相真空熔融 | $Al_2O_3$=100ppm<br>$Na_2O$<200ppm | 0.02wt.% as OH | d |

a，Hetherington 和 Jack(1962)， b，Hetherington 等(1964)，
c，Wagstaff 等(1964)， d，Brownand Kistler(1959)。

### 5.3.2 失透动力学

Rawson(1967)总结了不同气氛、不同级别材料测试结果。常压下，二氧化硅熔体在低于 1723℃的温度下析晶形成高温方石英。析晶从表面开始，最终形成不透明外壳，可经 HF 刻蚀去除。

表面含有痕量杂质也会大大增加玻璃析晶速率。据 Dietzel 和 Wickert(1956)证明，加入 0.32%$Na_2O$ 可使融石英玻璃失透率增高 20－30 倍。

• p. 292 •

Ainslie 等(1962)，Brown 和 Kistler(1959)及 Wagstaff 等(1964)对失透动力学作了详细研究。发现气氛对失透影响较大，还原处理条件下加热，玻璃失透率很低，对低纯度的氧化物玻璃，析晶层厚度的增加与 $t^{1/2}$ 成正比，但对高纯级的玻璃，其析晶率不变，这一现象尚未得到较全面的解释，但可清楚地看到不纯物(包括 OH 基团)和气氛在析晶动力学中的重要性。多组分硅酸盐玻璃失透动力学对气氛不很灵敏。

Fratello 等(1980)对一定压力下玻璃的析晶动力学的研究表明结晶相为石英而非方石英。

### 5.3.3 黏度

黏度实验数据非常分散，较高温度下(＞1600℃)因实验误差大，测量误差难以消除，所以黏度数据变化范围较宽。图 5-7 给出了较低温度下黏度数据，黏度明显地受到玻璃中－OH 含量的影响。

Hetherington 等(1964)注意到玻璃黏度随时间缓慢趋于一平衡值，与测量温度相关，其变化速率很低，不能解释为稳定性的影响，似乎是受含量或化学计量比影响的化学变化。

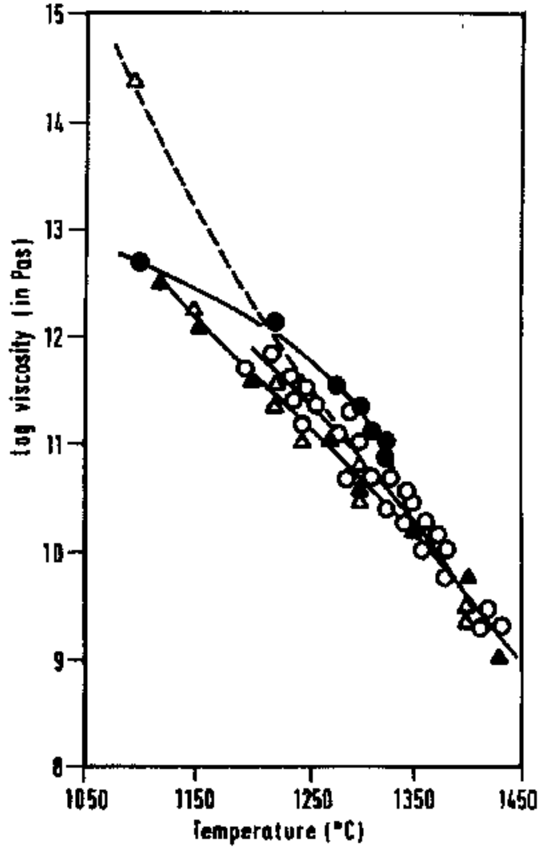



图 5-7 石英玻璃黏度-温度曲线(Brückner，1964)

### 5.3.4 折射率

• p. 293 •

含有少量氧化物或氟化物的石英玻璃很多易由化学气相沉积方法(CVD)得到，这些添加物影响了玻璃的物理性能，其中折光率变化如图 5-8 所示，掺杂是制造光通信纤维的一般特征，折光率径向分布是决定光脉冲沿光纤传播的重要因素。

### 5.3.5 结构

过去 10 年对融石英玻璃结构的大量研究，使对 Warren 及其后 Mozzi 和 Warren

(1969)的工作,(Wright 和 Lead better,(1976);Wright,1989;Elliott,1989)的早期X射线衍射研究结果趋于完善和精细化,但都没有大的修改。X射线提供了玻璃短程结构的基本信息,通过实验研究与计算模型相结合得到了一些玻璃的中程结构信息。Wright(1988,1989)认为可能会出现多个计算机模型结果与实验数据相符合,所以这种方法尚存在不确定性(见第4章)。

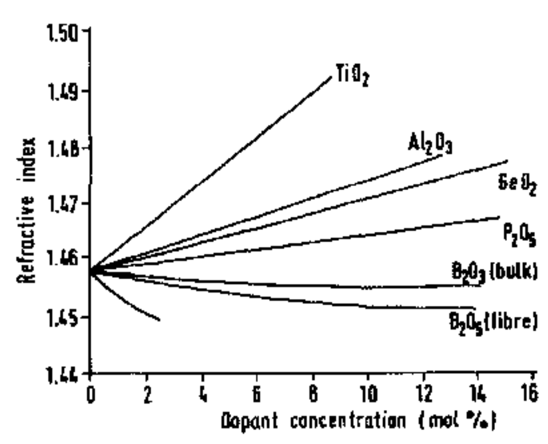



图 5-8 添加物对石英玻璃折光率的影响(Beals 和 Day,1980)

若忽略低浓度结构缺陷的影响,融石英玻璃结构中每1硅被4个等距离氧围绕形成4面体结构,每一氧同时与两个硅成键。据Wright的工作,Si－O键距离为1.608±0.004Å,O－O键距为2.626Å,键角为109.7±0.6°,键角均方根变化为4.5°。

用MAS NMR(魔角自旋核磁共振)方法可直接得到硅酸盐玻璃的中程结构信息。图5-9(Eliott,1989)给出了MAS NMR方法得到的Si—O—Si键角分布特征,图中同时给出了Mazzi和Warren的X射线衍射结果作为对比。

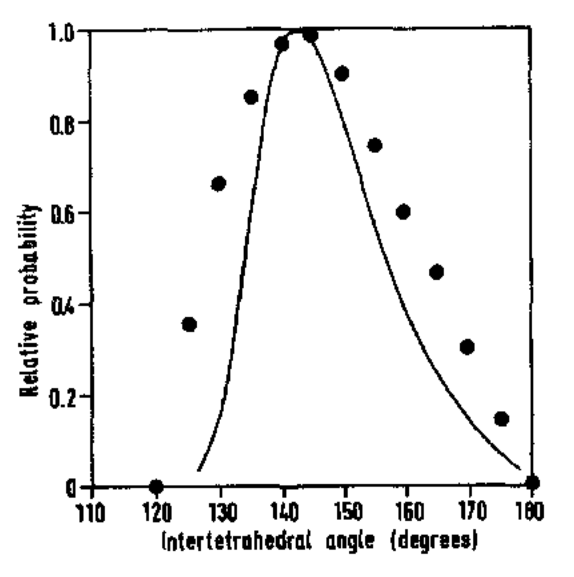



图 5-9 玻璃态 $SiO_2$ Si－O－Si 键角分布,点·:Mozzi 和 Warren X射线衍射数据,曲线:[29]Si NMR 数据(Eliott,1989)

### 5.3.6 缺陷

Griscom(1978,1985)评述了大量二氧化硅缺陷的资料,二氧化硅缺陷是引起光吸收变化的主要因素,是导致实际应用的融石英玻璃灯泡和光通讯光纤中光吸收变化的重要因素。缺陷的研究还对理解非晶态硅电子能级具有重要意义,这一研究也是半导体工业非常重要的课题之一。

·p. 294·

最近发现玻璃经紫外或高能辐照后缺陷的数量性质会发生变化。温度也是影响缺陷的重要因素之一,特别是辐射后缺陷退火除去。用电子自旋共振、ESR、光吸收测量等方法已经开展了大量研究,在低能量辐照时,一个能够被测出的缺陷的形成主要局限于玻璃结构已有缺陷对电子或空穴的俘获。当用高能离子辐照时,玻璃中形成缺陷并替代正常玻璃网络中的氧离子(见第6章)。

辐射缺陷的形成与波长、玻璃中的杂质、－OH含量和化学计量比等相关。在辐射缺陷这一领域已对玻璃的各种行为进行了广泛的研究。

## 5.4 碱硅酸盐玻璃

### 5.4.1 玻璃形成及失透动力学

所有碱硅酸盐系统均可成玻璃,玻璃成分可以连续地从富硅区变化到偏硅酸盐组成。Imaoka(1962)在铂坩埚中熔融1～2g 玻璃,玻璃可达到含有3.5mol% $Li_2O$,57.9mol% $Na_2O$ 和54.5mol%$K_2O$。Marinov 和 Dimitriev(1904)制备了类似小规模的玻璃,玻璃可达到59.4mol%$Rb_2O$ 和61.0%mol%$Cs_2O$,大规模熔融时玻璃形成区大受限制。

低碱含量的玻璃(<5mol%)在熔融温度下熔体黏度较高,并且高温时极易挥发很难制备。高碱玻璃具水溶性,溶液具有较高的工业价值,其性能得到广泛研究(Iter 1979,Vail 1952)。Levin 等(1956,1964,1969)以及 Levin 和 Mcmurdie(1959,1975)测定了碱硅酸盐系统相图。图5-6给出了 $R_2O$-$SiO_2$系统液相温度与组分的关系。在所有碱硅酸盐系统中,当最初加入百分之几的碱时,熔融温度大幅度降低。第5.1.5节已讨论了 $Na_2O$-$SiO_2$系统中玻璃稳定性与液相温度的关系。

Havermans 等(1970)测定了含 $R_2O$ 20～60mol%的碱硅酸盐系统玻璃形成临界冷却速率,认为玻璃容易形成的次序是 $Li_2O<Na_2O<K_2O$,而液相线降低次序是 $Li_2O>Na_2O>K_2O$,复杂系统也如此。玻璃形成区可进一步延伸到平均每一 $SiO_4$四面体桥氧只有一个桥氧连接(Trop 和 Sterels,1959,1960),这种组分明显地不遵循 Zachariasen 规则4(见第5.1.1节)。

·p.295·

Uhlmann 等(1983)详细研究了碱硅酸盐系统玻璃成核及析晶。Scherer 和 Uhlmann(1977)发现,和其它硅酸盐熔体一样,钾硅酸盐玻璃晶粒尺寸增长与时间成线性关系,这一行为与扩散控制晶体生长过程不同,其晶体生长为树枝状。实验测得的生长速度与用相互扩散系数得到的计算值相吻合。

Scherer 和 Uhlmann(1976)研究了3种 $Na_2O$-$SiO_2$玻璃中液相线下不互溶对晶体生长的作用,指出由于不互溶较大地影响着玻璃的许多性能,尤其是黏度性质,因而也影响着晶体生长速率(Tomozawa(1972,1973)早先已研究观察了锂-硅玻璃不互溶对晶体生长速率的影响),但对含有10mol%和15mol%$Na_2O$ 的玻璃,却没有发现分相对析晶动力学的影响,可能是由于分相织构比晶体生长的尺寸小得多的原因。

经典理论对成核和生长动力学的解释基于可靠的动力学及热力学数据。James(1985)研究了许多硅酸盐玻璃同成分熔体的成核及晶体生长,指出一些组分,尤其是 $Li_2O·2SiO_2$ 成核与理论不相符,需要异常高的指数因子。Hishinuma 和 Uhlmann(1987)认为这一问题可能是由于介稳晶相未知的析晶引起,这一差异可通过校正该相的析晶自由能来解决。

### 5.4.2 其它二元硅酸盐系统

大多数其它二元硅酸盐系统玻璃形成区受到熔体不互溶性的限制。在一些系统中液相温度较高。在 MgO-,CaO-和 SrO-$SiO_2$系统中,富硅熔体分成两相,并且液相温度高达1700℃(图5-5)。但 Imaoka(1962)却制备了含 BaO 高达40mol%的 BaO-$SiO_2$系统玻璃(1/80mol,铂坩埚中熔融,空气中冷却),在急冷条件下,熔点极高的 $Al_2O_3$-$SiO_2$系统也可成玻

璃。Takamori 和 Ray(1973)通过焰熔法得到了 $Al_2O_3$高达80mol%的 $Al_2O_3$-$SiO_2$玻璃。

少量碱金属氧化物的加入往往会使不互溶的二元组分熔融成均匀的单一相。许多这类三元系玻璃可以简便地转化成为重要的商用玻璃(Shartris,1950)。

$SiO_2$可以同其它一些玻璃形成氧化物,尤其是与 $B_2O_3$,$GeO_2$形成二元硅酸盐玻璃。据 Imaoka(1962),任意配比的 BaO-$SiO_2$,$GeO_2$-$SiO_2$都可成玻璃。当 $SiO_2$组分含量较高时,由于熔体中 $B_2O_3$的挥发,使玻璃组成难以控制(见第2.7.6节)。

·p. 296·

由于学术和工艺技术上的原因,人们对 PbO-$SiO_2$玻璃特别感兴趣。数克规模熔融条件下,玻璃中 PbO 含量可高达70mol%,高铅玻璃熔融温度相对较低。PbO 是许多高折光率光学玻璃的主要组分。

### 5.4.3 物理性质

关于组分和温度对玻璃物理性质的影响很难给出一个简短而高度概括的结论。Mazurin(1983,1985,1987)的玻璃手册中给出了大量可以利用的资料。Rawson(1980)和 Scholze(1988)的著作尽管不很全面,却对资料作了一些解释。

碱金属氧化物的引入使二氧化硅网络破裂,并使非桥氧大量增加,起到了以下两种重要的作用:一是增大热膨胀系数;二是降低黏度。如 $Na_2O$-$SiO_2$系统中,随 $Na_2O$ 含量由几个摩尔到45mol%,其膨胀系数几乎成线性增长,由$5\times10^{-7}$/℃增加到$200\times10^{-7}$/℃。同时玻璃转变温度 $T_g$(此温度时黏度约$10^{12}$Pa·s)由1200℃降低至350℃,与之相比,典型的商用容器玻璃热膨胀系数为$90\times10^{-7}$/℃,玻璃转变温度 $T_g$ 为520℃。

直流电导和介电性能基本由玻璃中碱离子的迁移率和数目决定,随温度增高玻璃电阻迅速减小,浮法玻璃室温下电阻为$10^{11}\Omega\cdot m$,1400℃时降为$0.03\Omega\cdot m$。

含有两种碱金属氧化物,如含 $Na_2O$,$K_2O$ 的玻璃,一定碱含量下,一种碱金属替代另一种碱金属,硅酸盐玻璃电阻有一明显的极大值混合碱效应。对这一现象的解释多种多样(Isard,1968,1969;Hendrikson 和 Bray 1972a,b;Moyniker 和 Lesikar,1981),但都没有被普遍认同(Ingram,1987)。

### 5.4.4 不互溶及其性质

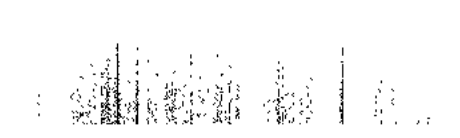
本章中给出了一些液相线下不互溶对玻璃性质影响的范例,在一系列玻璃性质和结构的研究中有必要知道玻璃是否是单相的。Uhlmann 和 Kohlbeck(1976),Uhlmann(1982)及 Tomozawa(1989)讨论了这一主题。Tomozawa 详细讨论了碱硅酸盐玻璃横跨不互溶区的介电弛豫性质,认为只有将不互溶性和非理想系统同时考虑在内才能作出解释。

### 5.4.5 碱硅酸盐玻璃化学

·p. 297·

至上世纪末,浮法玻璃及器皿玻璃的防潮和在中性溶液中的抗化学侵蚀性能才得到解决。存在的主要问题是对玻璃的组分不能很好地控制。另一方面,二元碱硅玻璃化学耐久性太差,以至不能使用,不过对碱硅玻璃与水溶液间的反应已有了详细的研究,这些资料对理解包括复杂硅酸盐玻璃在内的玻璃间的反应大有价值。研究的主要内容包括玻璃成分、温度和溶液 pH 值变化对化学稳定性影响。在含一定 $R_2O$ 的玻璃中,抗侵蚀能力依





$R=K,Na,Li$ 的顺序增加，pH 值较低时（<9），主要反应之一是玻璃表面碱金属离子与溶液中的 $H^+$ 或 $H_3O^+$ 离子发生交换，包括通过表面反应层碱离子的扩散，排出碱金属离子的数量随反应时间 $(t)^{1/2}$ 增加。pH 值较高时，二氧化硅网络本身受到侵蚀并进入溶液，这一情况下，被排出物质的重量与时间成线性关系。由于玻璃中的物质、被排出液相成分及 pH 都发生变化，使推测的结果被复杂化了。

使用蒸馏柱将水冷凝回流，收集分析冷凝水。这一实验中萃取量 $Q$，开始随 $(t)^{1/2}$ 增大，但随时间增长，速率趋于定值。说明时间较长时，颗粒表面的氧化硅膜层溶解与形成速率相同，因而萃取速率趋于定值。

玻璃中加入二价及三价元素氧化物（$CaO$，$Al_2O_3$ 等）能使玻璃的化学稳定性大大增加，即成为商用钠-钙-硅玻璃（见5.2节）。

有关简单及复杂成分玻璃与水溶液反应机理的研究及具有特殊工艺要求玻璃，测试方法研究的研究文献很多。这一问题的研究对传统玻璃工业及玻璃新用途都非常重要（如：用于核废料的收藏，控制释放痕量元素和医学修复（Hench，1977，1985a；Paul，1982；Hench，Spilman，1985；Knott，1989））。

玻璃表面其它一些离子交换反应在技术应用上也非常重要。通常温度升高时离子交换反应会使离子渗透到玻璃表面一两百微米。这类反应包括玻璃表面 $Na^+$ 被大半径离子如 $K^+$ 取代，离子交换增强，形成玻璃表面综合层（Garfinkel，1969）（见第13章），制造光波导，通过离子交换反应，使玻璃表面折射率高于未处理的玻璃内层（Ramaswamy，Srivastava，1988）（见15章）。

### 5.4.6 氧离子活度，碱度

·p. 298·

氧化-还原反应在高温玻璃熔体化学中起着重要作用。过渡金属离子以氧化态溶入玻璃，对玻璃吸收光谱有影响，因此具有科学和技术应用上的研究意义。这些反应受玻璃成分的影响明显。对变价元素 Fe，Cr，Mn 等氧化还原状态的研究具有特殊意义。如：含铁玻璃可以通过控制气氛中的氧分压，达到 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 氧化还原平衡：

$$4FeO+O_2+2O^{2-}\rightarrow 4FeO_2^- \tag{5-1}$$

若反应向右进行，二价铁氧化成三价铁，颜色发生变化。假定方程式中化学符号代表系统中的组分活度，则方程（5-1）与氧分压一致。平衡方程方法为讨论氧化还原平衡提供了一种有效的手段，并已广泛应用子其它方面，如冶金废渣处理工作。

玻璃中碱含量的增加，使氧离子数目增加，平衡向右进行，得到更多的氧化产物，即归因于玻璃中氧离子活度的增加。在如上述平衡中，给定 $R_2O$ 量的 $R_2O$-$SiO_2$ 玻璃中，高电价比例随 $R=Li,Na,K$ 顺序增大。因此，在给定 $R_2O$-$SiO_2$ 比率的 $K_2O$ 玻璃中，氧离子活度最大，换言之，氧离子活度与具有最高碱度是一致的。以氧化钙稳定的氧化锆电解质氧离子电极测量了玻璃熔体中氧位或氧离子活度对玻璃成分、熔体温度、熔体气体成分的作用（Tran，Brungs，1980；Scheffer 等，1982），用化学方法测定了一批钠-硅酸盐中含铁氧化物玻璃的氧离子活度。用化学方法和 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 比值，其结果与同种玻璃熔体平衡时 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 比率随 $CO/CO_2$ 混合气体平衡变化研究相一致，从面解释了上述平衡中氧化还原反应，并给出了研究熔体高温气体化学一些有意义的高温氧电极的实例。

高温平衡的测量很艰难，且平衡依时间而变化，因此寻求能提供类似信息的简易方法

非常有意义。Duffy 和 Ingram(1976)及 Duffy 等(1978)认为 $Pb^{2+}$,$Tl^{+}$和 $Bi^{3+}$等离子可溶于玻璃中,这些离子因6s→6p 迁移引起紫外较强的吸收带。吸收带频率随玻璃碱度的增加而骤减。

·p. 299·

玻璃光学碱度 $\Lambda$ 由下列方程表达:

$$\Lambda=(\nu_{fi}-\nu_{gi})/(\nu_{fi}-\nu_{ci}) \tag{5-2}$$

$\nu_{fi}$:为自由离子吸收频率,由插入法决定,$Pb^{2+}$值为60700cm$^{-1}$;$\nu_{ci}$为探测离子在离子氧化物如 CaO 的吸收频率,$Pb^{2+}$值为29700cm$^{-1}$;$\nu_{gi}$为玻璃中离子测量吸收频率。每种氧化物玻璃光学碱度可依据表中阳离子系数按每项的碱度系数的成分计算,这些 $\gamma$ 系数与 Pauling 的电负性 $x$ 有简单的相关关系:

$$\gamma=1.36(x-0.26) \tag{5-3}$$

Duffy,Ingram(1976)和 Duffy 等(1978)文章给出了一些可以推测氧化物玻璃及冶金废渣中的氧化还原反应的例子。

### 5.4.7 结构

近年来,许多新技术方法被用于氧化物玻璃结构研究。一些方法为确定玻璃短程有序提供了重要信息,给出了某些特定离子周围氧离子配位数或邻近键合情况。另有一些技术提供了人们期待已久的玻璃结构信息,将实验测试结果与计算机模型建构的资料相结合,使研究玻璃中程有序结构成为可能。

如5.1.2节所述,每一 $R_2O$ 分子的引入产生两个非桥氧,阳离子 R 位于二氧化硅网络空隙中,非桥氧的形成可定量地由 ESCA 实验获得(Bruckner,1978),这一技术方法尤其适用于硼硅酸盐、铝硅酸盐的研究,阳离子占位靠近非桥氧以保持结构中电价平衡。关于非桥氧的产生是否完全任意以及是否形成富碱团簇存在着相互矛盾的证据(Kreidl,1983)。

近年来魔角自旋核磁共振研究表明,团簇程度随给定系统碱含量的增加可从一个系统变到另一个系统。MAS NMP 可分辨 Si—O 四面体中含一个还是四个非桥氧。Duproe(1984)报道含 $Na_2O$ 33.3mol%的 $Na_2O$-$SiO_2$玻璃仅含有 $Q_3$基团,这一基团中每一 $SiO_4$四面体仅含有一个非桥氧。若加入更多的 $Na_2OQ_3$基团逐渐转变成 $Q_2$基团(每一 $SiO_4$四面体含有二个非桥氧),当 $Na_2O$ 含量为50mol%,玻璃结构中仅有 $Q_2$基团存在。因此这一特殊系统中无富碱团簇存在。Duproe(1956)将这一方法扩展到其它碱硅酸盐系统,在含 $Cs_2O$ 或 $Rb_2O$ 的系统中未发现团聚现象,但在锂-硅玻璃中,$Li_2O$ 含量<30mol%时确实存在 $Li^{+}$离子团聚现象。

·p. 300·

钠-硅玻璃分子动力学模型证实了硅酸盐玻璃结构的一般思想(Varshneya,1987;Soules,1989),钠离子周围氧配位数在3～8之间,最可能的取值为5,钠含量较低时,每2个 $Na^{+}$围绕一个非桥氧(NBO),高钠含量时,3个 $Na^{+}$围绕一个 NBO。

考虑到阴离子结构,Yasui(1983)解释 X 射线衍射结果为碱偏硅酸盐玻璃中存在无限的 $SiO_4$四面体链,二硅酸盐玻璃结构组成无限的层状结构。Inoue 和 Yasui 的 X 射线研究证实了分子动力学关于偏硅酸盐玻璃结构的研究。

这一方法的最新研究是 Dorfield(1988)用 $Na_2O$-$SiO_2$系统热力学数据计算组分对相

关比例的一些阴离子团的影响。尽管其结果对一些热力学数据的微细错误很敏感，并依赖于最初的假定，但可喜的是得到了与最近用X射线及MAS NMR关于偏硅酸盐和二硅酸盐玻璃研究相类似的结果。即：二硅酸盐玻璃中含有$Q_3$基团，偏硅酸盐玻璃中含有$Q_2$基团。

简单硅酸盐玻璃物理性质及化学性质随组分的变化表明由二硅酸盐向偏硅酸盐组分转变没有明显的改变。但近来对阳离子结构变化的系统研究，让人回想起许多年前Huffins和Sun(1943)及Huggins和Stevels(1954)有关折射率及密度的研究工作，研究表明在特定碱-硅比率时，斜坡稍有变化。最近对结构的研究结果表明这些微小变化是合理的。

近来对$PbO$-$SiO_2$玻璃系统的研究表现出与碱硅酸盐玻璃系统不同的特征，若从R－O与Pb－O键的不同来看这并不足为奇。高PbO玻璃的稳定、不易失透过去常直接归因于Pb－O键，认为是PbO起到充当网络形成体的作用，Rabinivith(1976)对此已作了概括性评论。

Dupee等(1987)对一些$PbO$-$SiO_2$玻璃(PbO含量最高达70mol%)作了MAS NMR研究。含PbO 70mol%的$PbO$-$SiO_2$玻璃，在Pb-O基体中含有孤立的$SiO_4$基团。Smets和Lommen(1982)X射线PES的研究也表明高PbO玻璃中存在某些铅-氧网络结构，PbO含量＜30mol%时，氧化物充当一般的修饰体。处于中间组分时，碱-硅玻璃系统中没有发现混合的$Q_n$基团。随PbO含量的增加，Pb－O键趋于更多的共价性质，表明PbO在玻璃中的作用由修饰体向中间体转变。

·p. 301·

另一种能够提供阴离子结构信息的方法是气相色谱法，最初由Massion(1977)获得。近来，Smart和Glassar(1978)用这一方法获得了$PbO$-$SiO_2$玻璃结果。这一方法仅适用于含PbO＞50mol%的玻璃系统中，这些区域中大多数Si以$SiO_4$基团形式存在，与NMR结果一致，同时还可以探测到一定比例的二、三及四聚合物。

## 5.5 氧化硼玻璃

氧化硼熔体及玻璃的性质很大程度上受－OH含量的影响。Brucknerl(1964)发现含水量由0.248%降到0.025%时，黏度为$10^3$Pa·s的氧化硼玻璃熔体温度由537℃上升到550℃，以原硼酸为原料，很难制得无水的氧化硼玻璃熔体，但Poch(1947)却在1mmHg压力下将原硼酸原料熔融得到了基本无水的玻璃。

图5-10表明一般氧化硼在熔点时黏度比$SiO_2$低得多，析晶非常缓慢(除非在高压下)。近年的结构研究(Uhlmamn等，1967)(Johnson等，1982)提出$B_2O_3$熔体析晶比$SiO_2$析晶有更大的结构变化。因此，联系到$B_2O_3$熔点特别低，可以理解为这两种物质($B_2O_3$，$SiO_2$)析晶速率的不同。

结晶氧化硼的结构由$BO_3$三角形无限连接组成。几乎所有有关氧化硼玻璃结构的研究都支持Krogh-Moe(1969)提出的玻璃结构模型(Morri和Warren，1970；Grissom1986；Johnson等，1981)，如图5-11所示，其主要特征是硼氧基团$(B_3O_6)^{3-}$占优势，为结构组成的60%－80%。

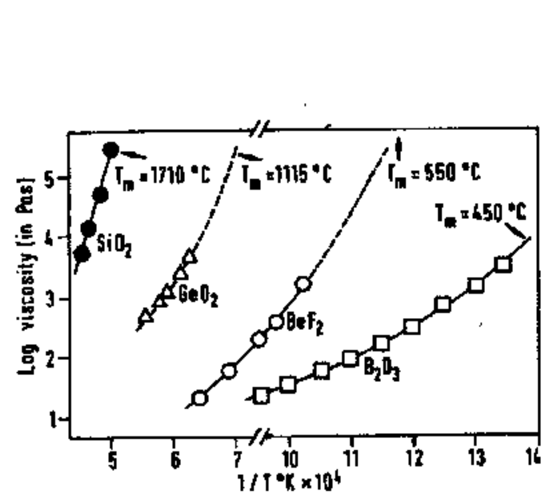



图5-10　一些熔体黏度对数与$1/TK$的关系(Mackenzie,1960)

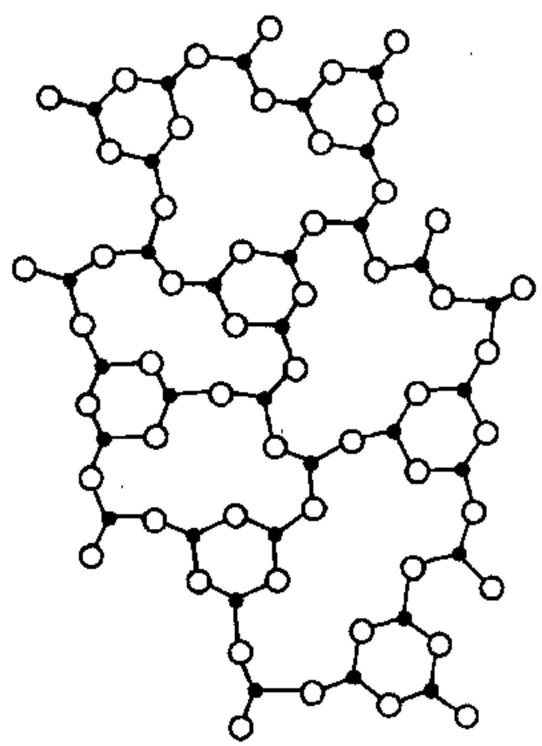


图5-11　$B_2O_3$玻璃$(B_3O_6)^{3-}$硼氧基团结构(Krogh-Moe,1969)

## 5.6　硼酸盐玻璃

### 5.6.1　二元系统玻璃形成

·p.302·

Imaoka(1962)测定了一些二元硼酸盐玻璃形成区,如表5-3所示(铂坩埚内制备1～3g熔体,并在坩埚内自然冷却)。和硅酸盐玻璃系统一样,碱土硼酸盐系统玻璃形成在高$B_2O_3$区受组分不互溶的限制。有趣的是$Na_2O$-$B_2O_3$玻璃系统中存在两个单独的形成区。Sakka等(1978)和Martin,Angell(1984)实验表明这两个区域间的差距可因体系中加入少量铝而减小。Martin和Angell(1984)和Lim等(1987)提出的一个更为重要的观点,即若用碳酸盐作为碱的原料,高碱硼酸盐熔体中含有相当量的$CO_2$影响着玻璃稳定性及玻璃性能,这类玻璃应算作是混合阴离子玻璃而非二元硼酸盐玻璃。

在碱-硼玻璃系统中,熔融温度随少量碱的加入而迅速提高,这些玻璃比$B_2O_3$本身更易析晶。Baeten等(1972)证实在$Na_2O$-$B_2O_3$系统中,不存在像相应硅酸盐及其它系统中所能见到的玻璃稳定性与熔融温度之间的简单关系。

表5-4(Bergeron,1978)给出了一些同成分熔融硼酸盐的最大晶体生长速率$U_m$,熔点及最大生长速率温度的黏度($\eta(U_m)$)。可以看出最大生长速率与$\eta(U_m)$不成反比。玻璃形成不是简单地依赖于熔点或略低于熔点的高黏度,也不存在玻璃稳定性与熔点的简单关系。

**表5-3　二元硼酸盐系统玻璃形成区**
(Imaoka,1962)

| 系统 | mol% $B_2O_3$ |
|---|---|
| $K_2O$ | 100.0～62.3 |
| $Na_2O$ | 100.0～62.0 |
|  | 33.5～28.5 |
| $Li_2O$ | 100.0～57.3 |
| BaO | 83.0～60.2 |
| SrO | 75.8～57.0 |
| MgO | 57.0～55.8 |
| $La_2O_3$ | 81.0～71.8 |
| $Tl_2O$ | 100.0～55.5 |
| ZnO | 56.0～36.4 |
| CdO | 60.9～45.0 |
| PbO | 80.0～23.5 |
| $Bi_2O_3$ | 78.0～34.7 |

**表5-4　二元硼酸盐熔体结晶速率**(Bergeron,1978)

| 成分 | M.Pt. (℃) | $U_m$ (cm/s×$10^{-4}$) | $\eta(U_m)$ (Pa·s) |
|---|---|---|---|
| $PbO\cdot 2B_2O_3$ | 775 | 2 | 6 |
| $SrO\cdot 2B_2O_3$ | 997 | 154 | 5 |
| $BaO\cdot 2B_2O_3$ | 910 | 35 | 32.2 |
| $Li_2O\cdot 2B_2O_3$ | 917 | 3000 | 0.3 |
| $Na_2O\cdot 2B_2O_3$ | 742 | 33 | 25 |
| $Cs_2O\cdot 3B_2O_3$ | 837 | 140 | 23 |
| $Na_2O\cdot 4B_2O_3$ | 816 | 7 | 23 |
| $K_2O\cdot 4B_2O_3$ | 857 | 12 | 15 |
| $BaO\cdot 4B_2O_3$ | 889 | 15 | 55 |

## 5.6.2　二元硼酸盐玻璃液相线下不混溶

Macedo 和 Simmons(1974)总结概括了硼酸盐系统不互溶资料。Shaw 和 Uhlmann(1968)实验表明所有碱硼酸盐系统均发生液相线下不互溶。如图5-12所示的 $Na_2O$-$B_2O_3$ 系统。

·p.303·

Uhlmann(1969)和 Shaw(1969)讨论了玻璃中不互溶区的发现是否会导致对早期性能-成分研究工作的错误推测。事实上一些玻璃的性能,如密度、折射率、热膨胀不受影响,但黏度可能受分相及分相微结构影响较大。

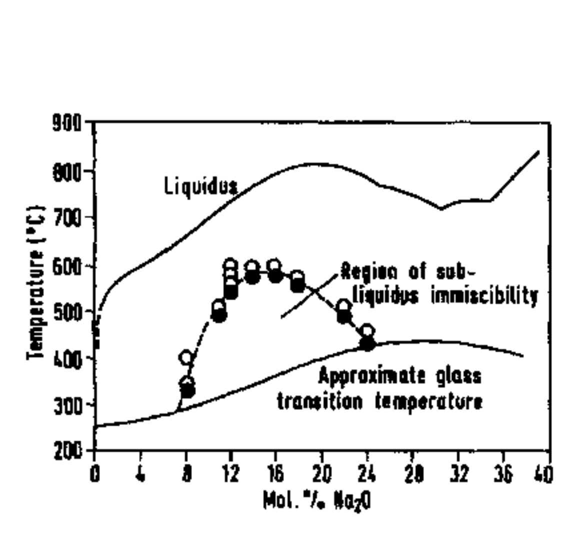



图5-12　$Na_2O$-$B_2O_3$系统液相线下不互溶区及熔融曲线(Shaw 和 Uhlmann,1968)

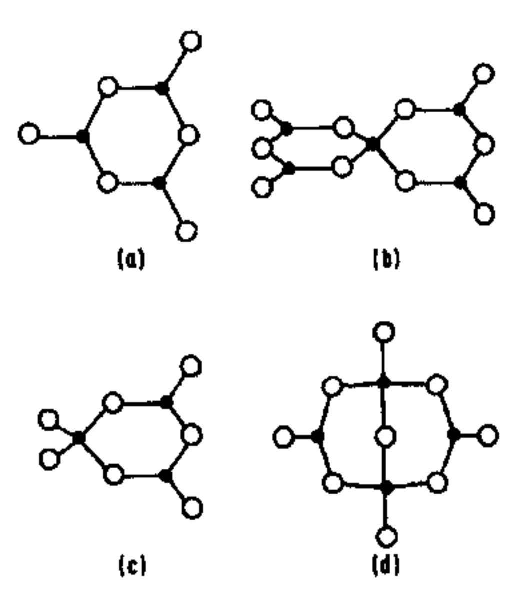



图5-13　碱硼酸盐玻璃($R_2O$ 含量>34mol%)中假定的硼酸盐基团(a)硼氧基团(b)五硼酸盐基团(c)三硼酸盐基团(d)双硼酸盐基团(Krogh-Moe,1969)

### 5.6.3 二元硼酸盐玻璃结构

Griscon(1978)总结了碱硼酸盐玻璃结构研究的大量方法及结果，几乎所有结论都与 Krogh-Moe(1969)提出的玻璃结构模型相一致。图5-13给出了不同组分硼酸盐玻璃网络中的四个基团，在无水硼酸盐晶体中也可发现这些结构基团。所有基团都含有硼的3配位和4配位。图5-14给出可用杠杆原理求得的每一基团相对比例随组分的变化。核磁共振(NMR)结果很有力地支持了 Krogh-Moe 玻璃结构模型。近来的分子动力学计算(Inove 等，1987)也确认了玻璃态 $B_2O_3$ 中硼氧基团及硼酸盐玻璃中二硼酸盐基团的存在。

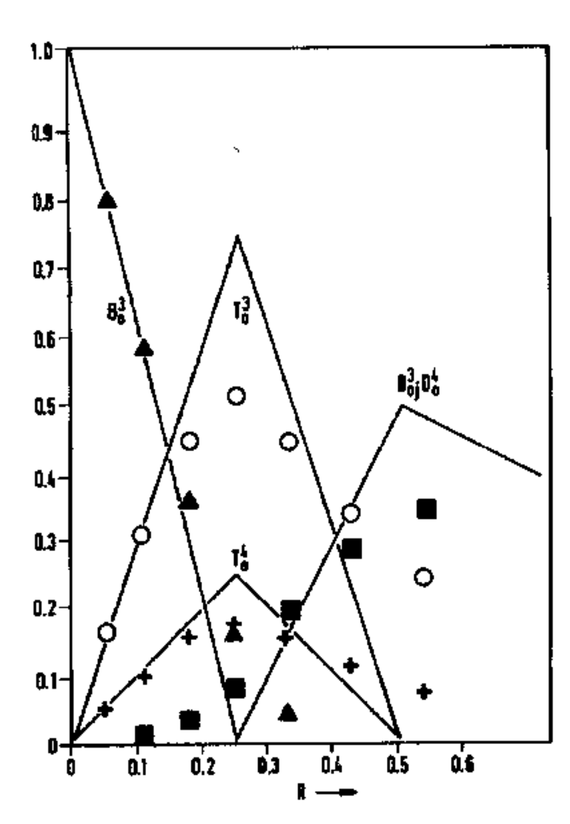



图5-14 $^{10}$B NMR 测得的五种不同配位硼按 $R=x/(1-x)$ 作图，$x$ 为钠硼酸盐玻璃中 $Na_2O$ 的摩尔分数。▲：硼氧基团三配位硼及"疏松"$BO_3$三角形($B^3$)。○：四硼酸盐基团中三配位硼($T^3$)。＋：四硼酸盐基团四配位硼($T^4$)。■：双硼酸盐基团三配位硼及四配位硼($D^3$和 $D^4$)。直线及符号与 Krogh-Moe 理论(1969)相符合(Jellison 和 Bray，1978a)

虽然大量实验结果都赞同 Krogh-Moe 玻璃结构模型及其模型所推导的数据，Button 等(1982)却对此有所怀疑，尤其是 NMR 是否能分辨玻璃中的高聚硼基团，他们发现 NMR 不能探测出锂氯硼酸盐和简单的锂硼酸盐玻璃的结构差异，尽管这两种物质的物理性质截然不同。

·p. 304·

图5-15给出了早期 NMR 的实验结果，($N_4$)4配位硼原子分数作为碱含量的标度。近来，X 射线衍射的研究结果(Hermis 等，1986)支持这一解释。

### 5.6.4 性质

如果考虑到硅酸盐和硼酸盐熔体中加入 $R_2O$ 引起玻璃结构的不同，则硅酸盐和硼酸盐玻璃性质随组分变化有较大的不同就不足为怪。图5-16给出了一些 $R_2O$-$B_2O_3$系统玻璃高温黏度数据(Shartsis 等，1953)，在相应的硅酸盐玻璃系统中黏度随 $R_2O$ 含量的增加呈单向减少趋势。

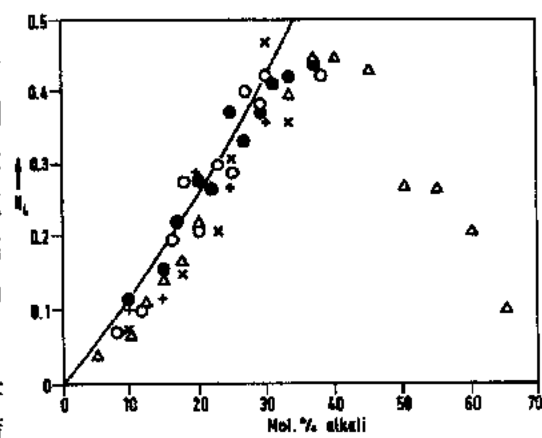



图5-15 碱硼酸盐玻璃中四价硼原子分数($N_4$)。○：$K_2O$；□：$Na_2O$；△：$Li_2O$；＋：$Rb_2O$；■：$Cs_2O$ (Bray 和 O'Keefe)

很明显碱加入对玻璃性质的影响取决于温度，温度同时又影响着玻璃熔体的结构。这一观点得到 Araujo(1979，1983)的理论及高温光学基度测量的支持(Duff，

1975)，似乎 $N_4$值(4配位硼原子分数)随温度的升高而减少。

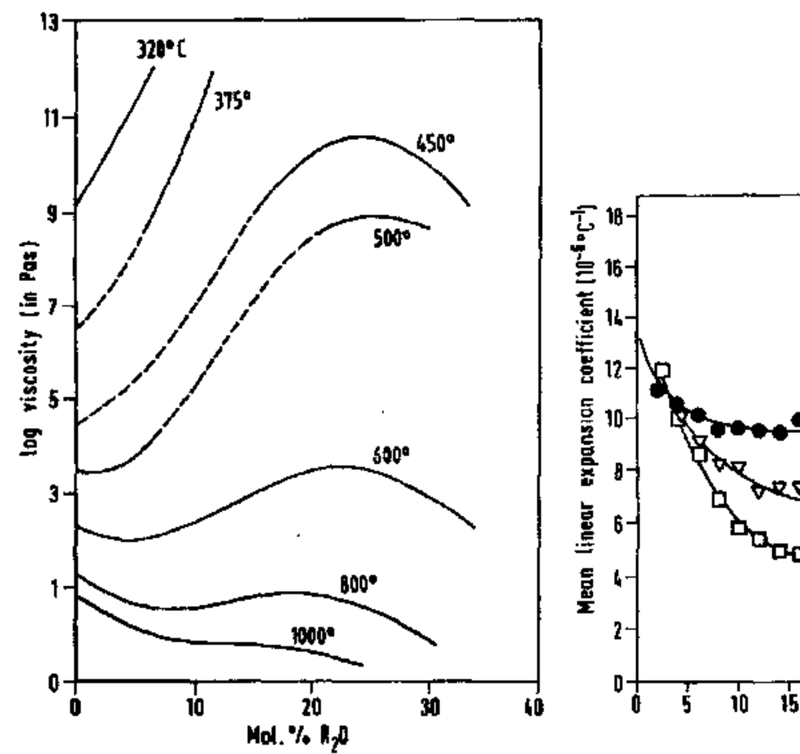



图5-16　碱硼酸盐玻璃等温黏度曲线(所有系统显示相似的趋势)(Shartsis 等，1953)

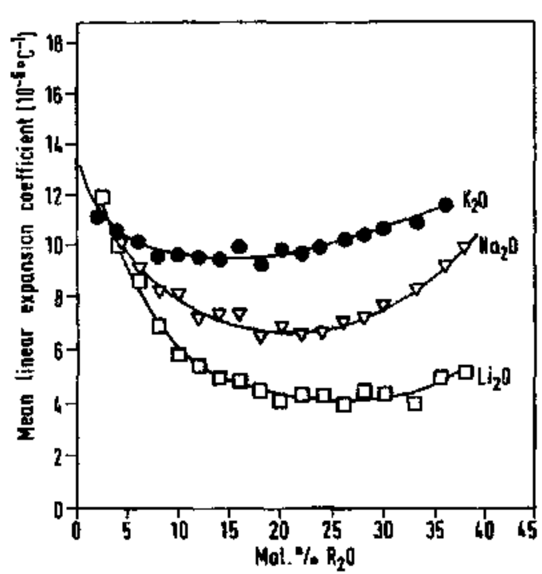



图5-17　碱硼酸盐玻璃热膨胀系数随组分的变化(Uhlmann 和 Shaw，1969)

·p. 305·

图5-17给出了碱硼酸盐玻璃成分对热膨胀系数的影响，曲线形态及最低点依赖于决定热膨胀系数的温度范围(Ahmeel 等)，在0～20mol%的碱区域，热膨胀系数的降低归因于 $BO_4$四面体替代 $BO_3$三角形增高了结构中三维空间连接度。高于35mol%的碱区，热膨胀系数的增高归因于非桥氧(NBO)的形成。

### 5.6.5　硼酸盐玻璃在技术上的应用

硼酸盐玻璃的应用范围较宽，含较高稀土氧化物的硼酸盐光学玻璃具有高相对孔径及低球面差，可用于制造光学透镜系统(Meinecke，1959)。

此外，硼酸盐玻璃可作焊接玻璃，用于硅酸盐玻璃器件无变形真空封接。$PbO$-$SiO_2$系统封口玻璃适合于联接热膨胀系数约为$90\times10^{-7}$℃$^{-1}$的玻璃及金属材料，热膨胀系数约$50\times10^{-7}$℃$^{-1}$的材料需用 $ZnO$-$B_2O_3$封口玻璃封接(Frieser，1975)。

## 5.7　硼硅酸盐玻璃

三元 $Na_2O$-$B_2O_3$-$SiO_2$系统玻璃具有重要的应用价值，其中包括了普遍皆知的用于化学仪器及烧杯的“Pyrex”玻璃，一些硼硅酸盐玻璃可用于电子工业封接金属和其它材料(Volf，1961；Kohl，1967；Espe 1968)，硼硅酸盐玻璃还用作核裂变废料的玻璃化处理

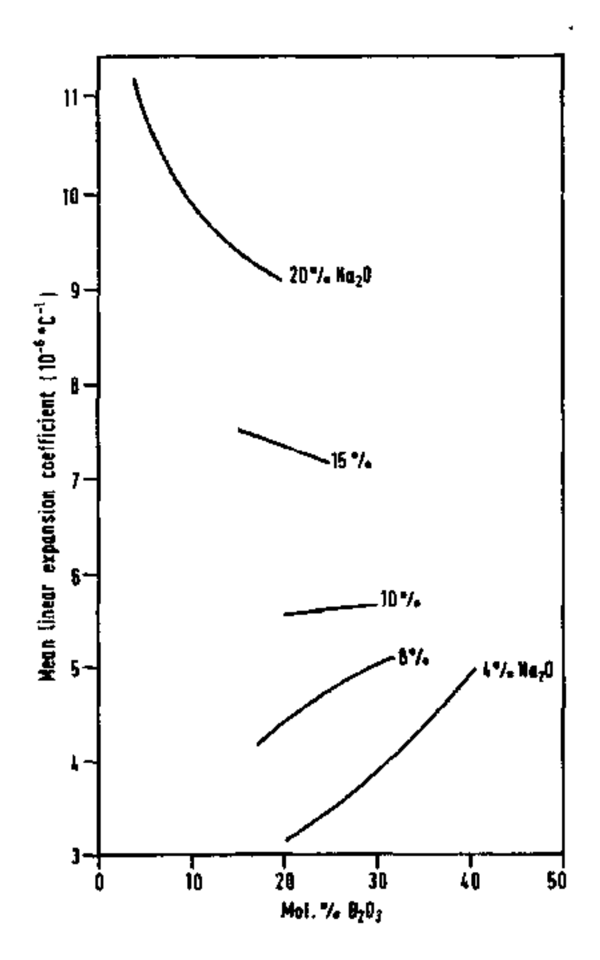



图5-18 不同 $Na_2O$ 含量的 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 玻璃 $B_2O_3$ 含量对热膨胀系数的影响(数据来自于 Streltsina，1967，Mazurin 等，1969)

(Hench，1958b)。一定碱含量下，$B_2O_3$加入可明显地降低硅酸盐玻璃热膨胀系数，提高其化学稳定性，尤其是抗酸蚀能力。

### 5.7.1 热膨胀系数

·p. 306·

图5-18给出了一定 $Na_2O$ 含量时，$B_2O_3$含量对 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$玻璃热膨胀系数的影响(Streltsina，1967；Mazurin 等，1969)，温度范围为20～300℃。显然，$B_2O_3$含量越高，碱含盐对热膨胀系数影响越小。具有重要技术应用价值的硼硅酸盐玻璃热膨胀系数范围为(30～80)×$10^{-7}$。

### 5.7.2 黏度

Tait 等(1984)测定了16种三元硼硅酸盐玻璃在900～1500℃范围内的黏度-温度曲线，玻璃组分变化范围为：$Na_2O$ 5～35mol%，$B_2O_3$ 5～35mol%，$SiO_2$ 45～80mol%。用多元多项式拟合黏度-温度数据，并用三角相图描绘黏度等高线。图5-19给出了1050℃及1200℃两个温度下黏度等高线。

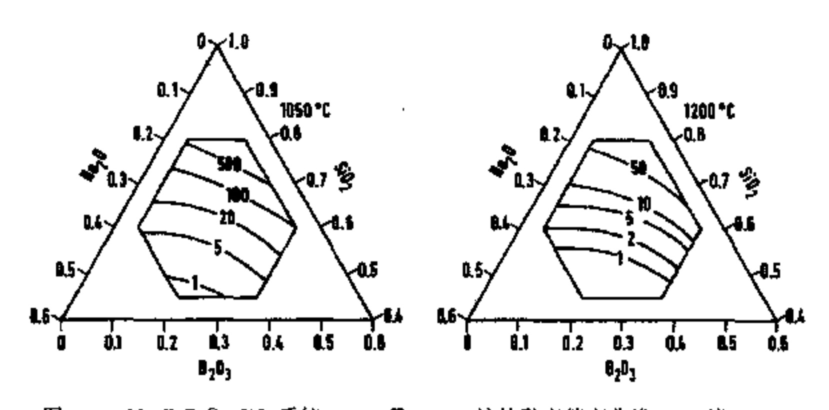



图5-19 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$系统1050℃及1200℃熔体黏度等高曲线(Tait 等，1984)

### 5.7.3 结构

NMR 研究结果表明 $R<0.5$($R=Na_2O/B_2O_3$摩尔比)时，随 $Na_2O$ 的引入，其中的氧原子全部用于 $BO_3$单元向 $BO_4$单元的转变，在钠硼酸盐玻璃中硅作为不参予作用的稀释剂。

图5-20得出了$R=0.5$以上，$N_4$值（$BO_4$单元中硼原子分数）随$R$的变化，$R$值取决于玻璃组分，尤其是$K$值（$K=SiO_2/B_2O_3$，摩尔比）。Yun和Bray（1978）推测$0.5<R<R_{max}$时，$Na_2O$的加入仅使二硼基团向$(BSi_4O_{10})^{-1}$基团转变，（$(BSi_4O_{10})^{-1}$基团是从一种称为Reedmergnerite的矿物中发现的，其组成为$Na_2O\cdot B_2O_3\cdot 6SiO_2$），这一过程连续进行直到所有$SiO_2$进入$Na_2O\cdot B_2O_3\cdot 6SiO_2$基团。在高于$R=R_{max}$时，更多$Na_2O$的加入，使碱按玻璃中$B_2O_3$与$SiO_2$量比例分别形成硼酸盐基团。假如这一相对简单的推测成立，则图5-20的结果可以得到较为全面的解释。

图5-20　不同$K$值下（$K=SiO_2/B_2O_3$，摩尔比），$N_4$随$R$（$R=Na_2O/B_2O_3$，摩尔比）的变化（Bray，1978）

### 5.7.4　液相线下不互溶

·p.307·

图5-21（Haller等，1970）给出了$Na_2O$-$B_2O_3$-$SiO_2$三元玻璃系统液相线下不互溶区，最重要的区域是近于平行于相图硅-硼氧化物的一边。

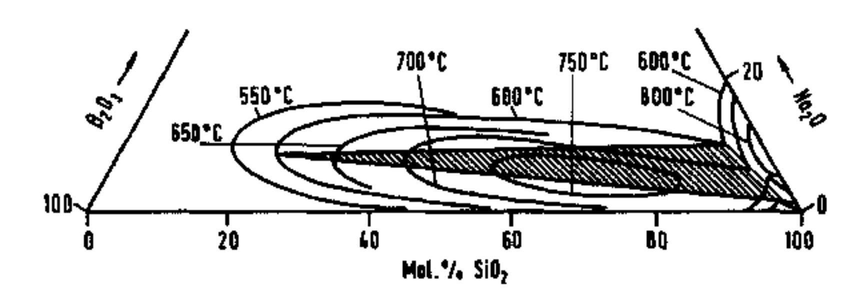



图5-21　$Na_2O$-$B_2O_3$-$SiO_2$系统液相线下不互溶区，阴影部分三种非晶态共存（Haller等，1970）

低于互溶温度的热处理将导致随热处理温度和时间的分相结构。玻璃性能较大地受分相影响，尤其是当高硅相连续存在时（Mahoney等，1974）。图5-22示出了黏度随时间的迅速增长。

位于不互溶区的玻璃组分经热处理形成两相交织结构，其中一相主要由钠-硼酸盐玻璃组成（$Na_2O\cdot 2.4B_2O_3\cdot 0.16SiO_2$），另一相为纯$SiO_2$。碱硼酸盐相可被酸完全淋滤掉，经干燥及900－1200℃热处理，$SiO_2$骨架密实成含$SiO_2$ 96wt.%的透明玻璃，其性能近似于融石英玻璃，这一玻璃（Vycor玻璃）为康宁公司的专利产品，由Hood和Nordberg（1938）取得专利。

·p.308·

分相玻璃经酸淋滤后得到的多孔融石英玻璃具有重要的应用价值和意义，可作为酶及其它催化剂的载体，脱盐淡化膜等（Phillips等，1974，Janoski和Heyer，1982，Schnalel和

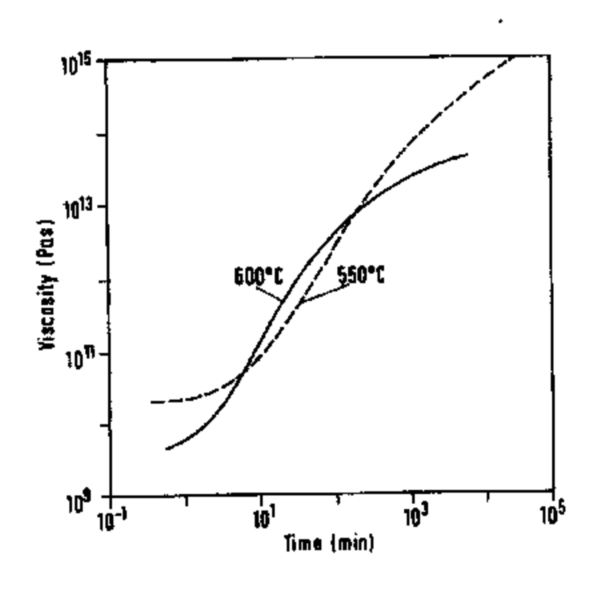



图5-22 550℃及600℃下，70mol. %$SiO_2$，23mol. %$B_2O_3$，7mol. %$Na_2O$ 组成的玻璃热处理时间对黏度的影响(Mahoney 等，1974)

Langer，1989)。

## 5.8 铝硅酸盐玻璃

表5-5给出了一些商品铝硅酸盐玻璃组成，这些玻璃可满足高软化点、高电阻率及耐水耐化学腐蚀的需要，许多玻璃纤维组成也属此类玻璃。

**表5-5 商品铝硅酸盐玻璃组成**

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 51.2 | 52.0—62.3 | 60.0—70.0 | 59.0—64.0 |
| $Al_2O_3$ | 22.6 | 12.0—16.0 | 0.0—5.0 | 3.5—5.5 |
| $B_2O_3$ | 1.5 | 8.0—13.0 | | 6.5—7.0 |
| $P_2O_5$ | 4.5 | | | |
| MgO | 5.4 | 0.0—6.0 | | 2.5—3.5 |
| CaO | 9.0 | 16.0—25.0 | 0.0—10.0 | 13.5—14.5 |
| BaO | 5.3 | | | |
| $R_2O$ | | 1.0 | | 0.4—0.7 |
| $ZrO_2$ | | | 15.0—20.0 | |
| $TiO_2$ | | 0.0—5.0 | | |

注：1. 玻璃1为高软化点变压弧光灯玻璃组成。

2. 玻璃2，3，4为玻璃纤维组成。玻璃2耐中、酸性溶液，用于玻璃补强塑料。玻璃3耐强碱性溶液，用于玻璃补强水泥(Proctor，1985)。

$Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$及 MgO-$Al_2O_3$-$SiO_2$系列玻璃可用来制备一些重要的玻璃陶瓷(Strnad，1986)。

铝硅酸盐玻璃熔体同样倍受地球化学及冶金学家的重视，因为火山玻璃及一些冶金渣均属于铝硅酸盐系统。

### 5.8.1 铝-硅系统

有关碱及碱土硅酸盐玻璃系统稳定态及亚稳定态不互溶区的资料较多。在铝硅酸盐玻璃系统中研究亚稳不互溶比较困难，这一系统液相温度较高，当 $Al_2O_3$ 含量＞30mol%时，只有快速急冷才能成玻璃。图5-23给出了铝-硅相图及亚稳不互溶区(Mc Dowell 和 Beall，1969)。

·p. 309·

Takamori 和 Roy(1973)怀疑所测得的不互溶区不够精确，另外，Risbud 和 Pask(1977)用热力学方法证明在 McDowell 观察的区域存在不互溶区，可能是高 $Al_2O_3$ 含量的第二区域。

Jantzen 等(1981)用小角中子散射研究了急冷铝-硅系统玻璃分相动力学，证实了 McDowell 报道的亚稳不互溶区的存在，但其临界温度很低。

### 5.8.2 钠铝硅酸盐玻璃

$Na_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$三元玻璃系统引起人们的特别兴趣并非其工艺上的应用价值，而在于在 $Na_2O/Al_2O_3=1$线附近，玻璃稳定性能明显地随组分而改变。

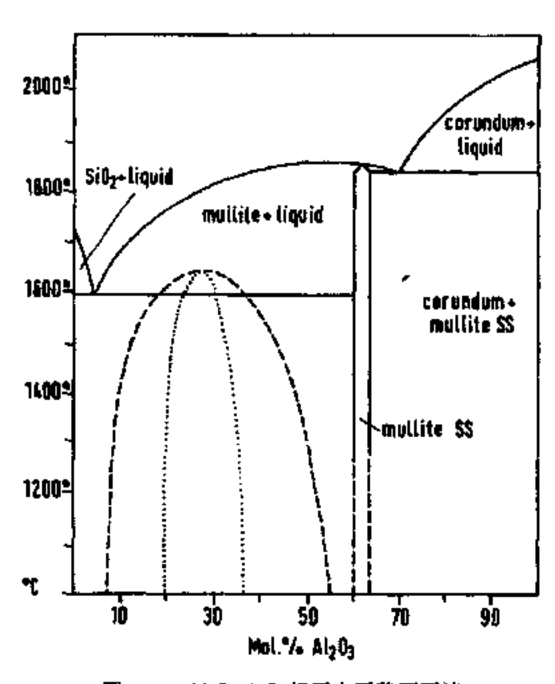



图5-23　$Al_2O_3$-$SiO_2$相图中亚稳不互溶
(McDowell 和 Beall，1969)

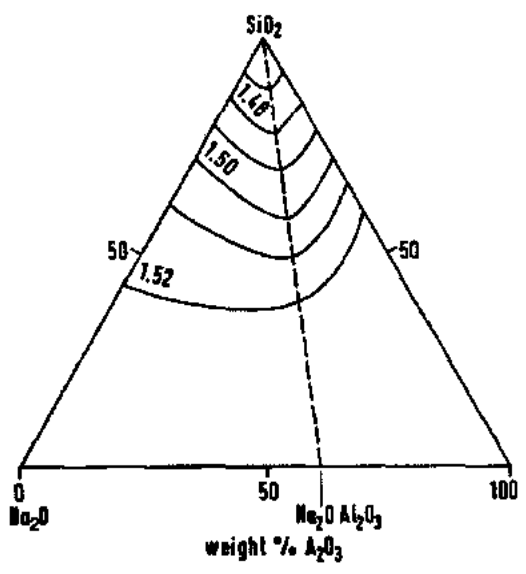



图5-24　$Na_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$系统玻璃等折光率线
(Schairer 和 Bowen，1956)

·p. 310·

图5-24及5-25给出了两个具普遍意义的例子。图5-24给出了钠-铝硅酸盐玻璃系统等折光率曲线。图5-25给出了成分对直流系统电导活化能的影响。这些结果及其它一些类似的结果表明用简单的语言就可以解释玻璃结构。一般认为当 Al/Na 远小于1时，网络中每一个 $Al^{3+}$离子的加入替代一个 $Si^{4+}$离子，并消除两个非桥氧离子，$Al^{3+}$离子与邻近的 $Na^{+}$

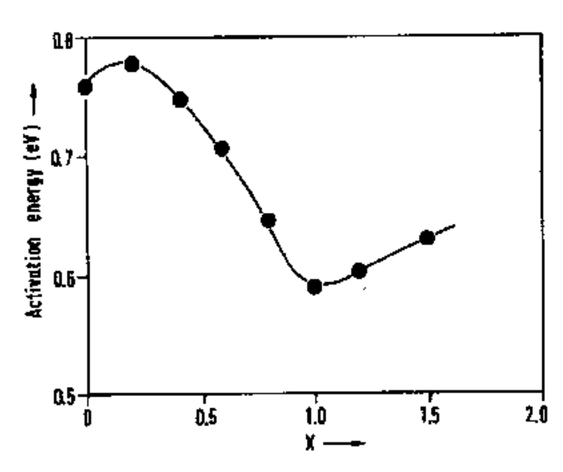


图5-25 $Na_2O\cdot xAl_2O_3\cdot 2(4-x)SiO_2$系统组分对直流电导能量活性的影响(Isard,1959)

离子共同与一个 $Si^{4+}$离子达成静电平衡,保持网络电中性。这一过程在 Al 含量增至 Al/Na=1一直存在,当 Al/Na=1时,网络中无非桥氧存在。

Day 和 Rindone(1962)提出在此点之上再多 $Al^{3+}$的引入会以六配位形式存在,成为网络外体。$Al^{3+}$的这种配位变化,可以解释以上玻璃性能-成分变化关系。但 Lacy (1963)认为$(AlO_6)^{3-}$基团的形成不像是大堆积的需要。他提出用一个"三簇"离子团替代形成由一个 $AlO_4$和两个 $SiO_4$四面体共顶角使氧三配位。这一基团存在于某些硅酸盐晶体中,但还未有直接的玻璃结构研究证明玻璃中存在这一基团,这一结构与 Zachariasen 的规则相违背。

最近的研究结果也对 Day 和 Rindone(1962)的玻璃结构模型产生怀疑。Smets 和 Lommen(1981b)用 X 射线光电子谱研究了$0.2Na_2O,xAl_2O_3,(0.8-x)SiO_2$玻璃系统,结果表明 $x=0.15$,Al/Na=0.75时非桥氧消失。他们认识到这一结果对解释上述物性突变存在较大困难,但对玻璃性能与结构关系的局限理解作了解释。

"应当指出玻璃物性与其短程结构一般无明显关系,硼酸盐玻璃便是一个典型的例子。"

·p. 311·

McKeown(1987)用能量扩散 X 射线技术、拉曼散射、EXAFS 和 XANES 研究了一系列含 $SiO_2$75mol%,Al/Na 范围为0.02-1.61的玻璃,得出这些玻璃系列中所有 $Al^{3+}$均四次配位,并由此提出配位环境并未变化。长程结构的变化则会导致性能的改变。例如:某些四面体可能联结成环,三配位氧可能成为这类连结(Lacy,1963),另一方面,Klonowski (1983)基于折射率和 ESR 测试支持了 Day 和 Rindone(1962)玻璃结构模型。因此尽管有理由怀疑 Day 模型,但还未有其它能被普遍接受的替代模型。

$NaAlSi_3O_8$和 $KAlSi_3O_8$化合物熔体中存在一个长程结构变化的例子(Mckeown, 1987)。在晶体材料中,$SiO_4$四面体联结形成四元环。Taylor 和 Brown(1979)用 X 射线证明玻璃中出现了六元环,说明在化合物的相对低熔点及在熔点的高黏度或许能解释为什么这些玻璃很难结晶(Schainer,1951;Ganmer 和 Uhlmann,1981)。

## 5.9 磷酸盐玻璃

只有少量的磷酸盐玻璃及含 $P_2O_5$玻璃具有一定的实用价值。磷酸盐玻璃的用途如下:

1. 含 $Nd^{3+}$铝磷酸盐激光玻璃用于高功率激光聚变装置(Jiang,1986;Toratoni,1987)。
2. 含过渡金属氧化物的磷酸盐玻璃(控制分离玻璃),用于动、植物痕量元素检测(Knott,1989)。

3. 加入卤化物的磷酸盐玻璃具有较高离子传导性,用于电池研究(Ravaine,1985)。

4. 用于损伤修复的生物玻璃,少量 $P_2O_5$(6%)是生物玻璃的重要组成(Hench,Spilman,1985)。

5. 作为某些玻璃-陶瓷的晶核形成剂。

6. 用于有机高分子工艺的低熔点磷酸盐玻璃(Ray,1978)。

其中的一些应用将在以后的章节中介绍。

### 5.9.1 五氧化二磷

任何形态的 $P_2O_5$,晶体或玻璃态都能与水完全反应,纯 $P_2O_5$玻璃没有实用价值。

$P_2O_5$有三种结晶形态,其基本结构单元都为 $PO_4$四面体,非桥氧数为1。$P_2O_5$六方晶系晶体熔点为422±6 C,熔体很快发生聚合。四方晶系的晶体熔点为580±5℃,在熔点其仍为非常粘稠的液体,并且很易过热。由以上三种晶态制成的熔体很易过冷成玻璃。玻璃的性能取决于制备玻璃的 $P_2O_5$结晶形态,这说明 $P_2O_5$熔体达到平衡非常缓慢。Cormia 等1963年研究了四方 $P_2O_5$熔融和结晶速率。

·p. 312·

### 5.9.2 二元磷酸盐系统玻璃形成区

文献中二元磷酸盐玻璃形成区的资料因没有确切地考虑到熔体中水含量,不很可靠。同样,玻璃性能数据也很明显地受残余水的影响。许多二元磷酸盐玻璃的形成范围很宽。但通常在碱土硼酸盐和碱土硅酸盐玻璃系统中都出现的不互区,在相应的磷酸盐系统玻璃很难见到。

表5-6给出了一些二元磷酸盐系统玻璃组分中非 $P_2O_5$的最大含量(Imaoka,1962)铂坩埚中,熔融3g 玻璃)。同样在 $V_2O_5$,$TeO_2$,$WO_3$和 $MoO_3$等二元玻璃系统中,玻璃形成区也很宽。

**表5-6 二元磷酸盐系统玻璃形成区**(Imaoka,1962)

| | 第二氧化物最大百分比 |
|---|---|
| $K_2O$ | 47.0 |
| $Na_2O$ | 60.0 |
| $Li_2O$ | 60.0 |
| $BeO$ | 66.0 |
| $MgO$ | 60.0 |
| $CaO$ | 56.0 |
| $SrO$ | 56.0 |
| $BaO$ | 58.0 |
| $Ag_2O$ | 66.0 |
| $Tl_2O$ | 50.0 |
| $ZnO$ | 64.0 |
| $CdO$ | 57.0 |
| $PbO$ | 62.0 |

### 5.9.3 二元磷酸盐玻璃的性质

图 5-26 为 $R_2O$-$P_2O_5$ ( Takahashi,1962)和 $RO$-$P_2O_5$ (Elyard 和 Rauson,1962)系统玻璃热膨胀系数随组分的变化关系。图5-27是 Ray(1974)给出的碱及碱土偏磷酸盐系统玻璃 $T_g$ 值。Mazurin(1985)给出了磷酸盐系统玻璃的其它一些性质。

如果缺少所用原料及熔融程序的详细资料,磷酸盐玻璃的物性数据则无多大意义。现已知道磷酸盐玻璃中含有不容忽视的水分,水含量的多少依赖于玻璃成分、熔融温度和时间。

·p. 313·

长时间熔融会使影响玻璃性能的水分大量减少。Ray 和 Lewis(1972)发现对含有70mol%$P_2O_5$的多组元玻璃,在起始400℃时熔融水含量为4.5%(玻璃转变温度为119℃),

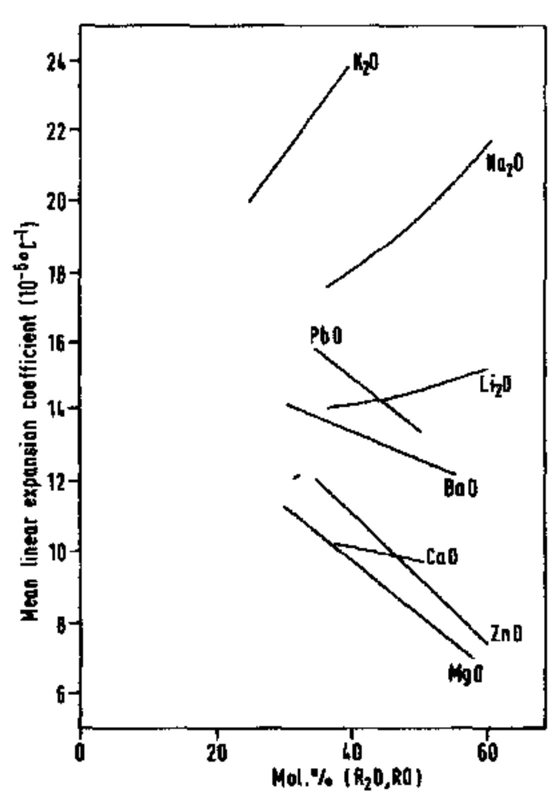



图5-26　一些二元磷酸盐玻璃组分对热膨胀系数的影响[$R_2O$-$P_2O_5$玻璃数据来自 Takahashi(1962)，RO-$B_2O_3$玻璃数据来自 Elyard 和 Rawson)]

样品再经700℃、96小时熔融，水含量降至0.3%，$T_g$ 升高为256℃。

图5-28为玻璃转变温度($T_g$)随由成分计算得的交联密度(考虑水含量)的变化。400℃熔融制得的玻璃溶于水成高黏度溶液，而经700℃热处理的玻璃则不再溶于冷水，仅有部分溶于沸水中，其物理性质与化学性质的变化与熔融条件紧密相关，表现为延长熔融时间会减少水含量，增强玻璃网络交联程度。

磷酸盐玻璃中含有大量水分，据报道一般含水量为10%，有些玻璃甚至含水高达30%。值得注意的是，硅酸盐系统中也能得到含水较高的玻璃，但只有在高压水蒸气中熔融才能得到。和磷酸盐系统一样，化合水的存在较大地影响着玻璃性能。

大量研究表明，含水磷酸盐玻璃系统交联程度及其对玻璃性能的影响可以用有机高聚物领域的理论来计算或推测(Eisenberg 和 Sasada，1965；Ray 等1973a，b；Ray，1978；Furdanowicz 和 Klein，1983；Gray 和 Klein，

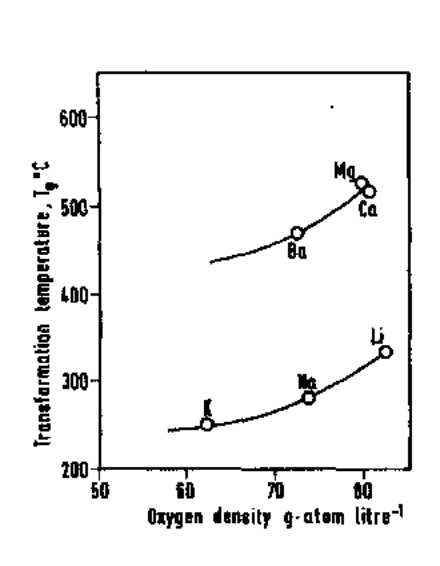



图5-27　碱及碱土偏磷酸盐玻璃组分对 $T_g$ 值的影响(Ray，1974)

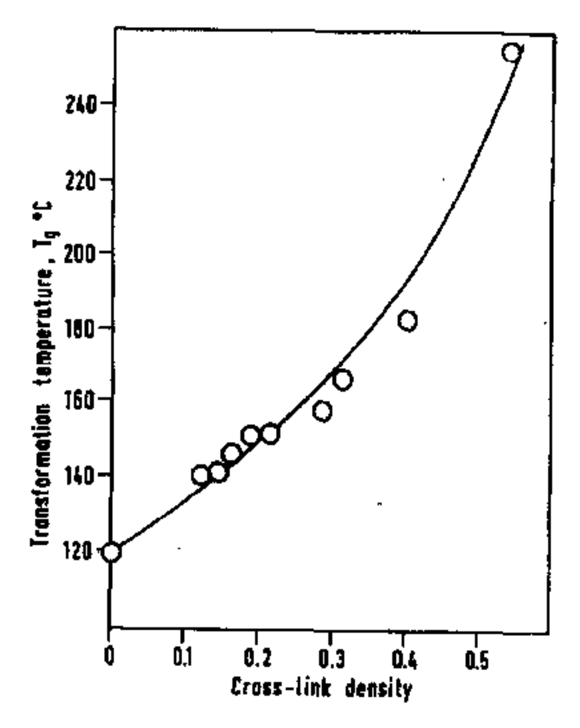



图5-28　$T_g$ 随密度的变化(Ray 和 Lewis，1972)

1973)。

### 5.9.4 多组分磷酸盐玻璃

·p. 314·

Ray 等(1973 a,b,1976)实施了大规模计划开发用于塑料工业中制造标准设备,且化学耐久性良好的低软化点玻璃。大多数有价值的玻璃 $T_g$ 约170℃,加入5mol%$B_2O_3$可大大提高玻璃耐久性而不提高 $T_g$。Spierings 等(1981)认为 Ray 其中的一种由超高纯原料制成的玻璃成分适用于制作光纤通信材料。

控制释放玻璃在一定控制速率下溶解,使其中所含的过渡金属元素和其它活性元素释放出来。Knott(1989)充分利用了多组分磷酸盐玻璃作释放玻璃。

铝磷酸盐玻璃因具有较大的受激发射截面、较低的非线性折光率、良好的机械和化学性能适用于高功率激光聚变装置的激光放大器玻璃。

$B_2O_3$和 $Al_2O_3$的加入可增高磷酸盐玻璃的交联程度,一些硼磷酸盐玻璃和铝磷酸盐玻璃具有与商业硅酸盐玻璃相类似的物化性能。

### 5.9.5 结构

在富修饰体的偏磷酸盐玻璃系统一侧的玻璃形成区边缘,用纸色谱法获得了有趣的玻璃结构资料。Van Wazer(1985)和 Westman(1960)总结了已发表的著作。图5-29是$Na_2O$-$P_2O_5$系统玻璃的结构研究结果(Westman,Crowtber 1954,West 1957)。曲线给出了

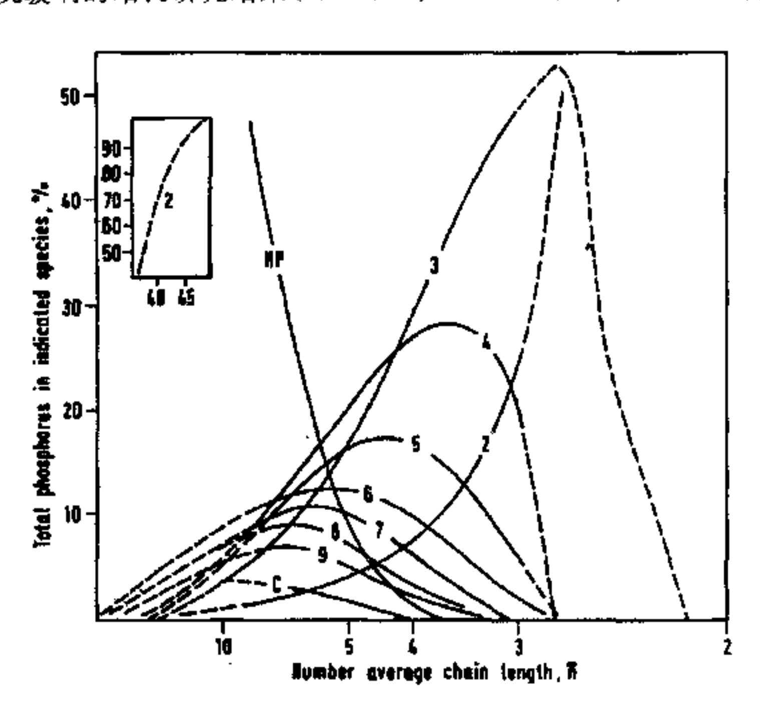



图5-29 纸色谱法获得的钠磷酸盐玻璃组构(Westman,1960)

多种长度链状分子磷百分总含量,$n$ 值为2－9。曲线 HP 为 $n$ 大于9的线性分子百分数,$C$ 为环状分子百分数。平均链长 $n^*$ 表达如下:

$$n^* = 2/(Na/P-1) \tag{5-4}$$

·p. 315·

在偏磷酸盐玻璃中(Na=P),$n^*$趋于无穷,正磷酸盐玻璃(Na=4P),$n^*$=1,随 $Na_2O$ 量减少趋向偏磷酸盐组成,随着离子减少,磷酸盐长链比例逐渐增多。

Westman(1960)认为偏磷酸盐玻璃系统中短链分子存在于高 $Na_2O$ 区,说明熔体中存在各种阳离子基团的动态平衡。除非熔融时间很短,否则平衡与初始材料无关。

这一结果也适用于其它二元及多元碱磷酸盐系统。有趣的是在混合碱系统玻璃中,碱含量可以很高,例如高达72mol%$R_2O$($n^*$=1.25),这种玻璃以小的阳离子集团为主,是正磷酸盐及焦磷酸阳离子基团的混合物。(Meadowcroft 和 Richardson,1965)用纸色谱法研究钙、锌磷酸盐玻璃得出类似的结果。Scagliotti 等(1987)的拉曼光谱研究证明了硼磷酸盐玻璃中磷酸盐链之间怎样由 $BO_4$集团联接并使 $T_g$ 增高。Vina 等(1987)报道了同一系列玻璃系统的魔角核磁共振结果。

## 5.10 锗酸盐玻璃

因氧化锗价格昂贵且锗酸盐玻璃的性能一般均可由其它玻璃替代,因而实际应用中很少有锗含量很高的锗酸盐玻璃。但氧化锗可少部分地替代硅以增强透红外铝钙玻璃的稳定性,防止玻璃失透(第5.11节),并有利于使红外截止波长更偏红外。氧化锗还少量地掺入用作光通讯的硅基光纤材料以增加折射率。

### 5.10.1 二氧化锗玻璃

$GeO_2$熔体黏度很大(见图5-10),$GeO_2$能以数克规模成玻璃。Vergano 和 Uhlmann (1970a,b)详细研究了 $GeO_2$玻璃熔体的熔融和析晶动力学。发现玻璃析晶速率受化学计量比影响,缺氧玻璃析晶速率比化学计量比玻璃大得多,与融石英玻璃相反。这一现象可能是因为缺氧熔体黏度低所致。

**表5-7 二元锗酸盐系统玻璃形成区**(Imaoka,1962)

| 第二氧化物 | 玻璃形成范围(mol%) |
|---|---|
| $Li_2O$ | 0—23.8 |
| $Na_2O$ | 0—38.0 |
| $K_2O$ | 0—59.5 |
| CaO | 15.5—35.5 |
| SrO | 14.0—39.0 |
| BaO | 0—10.0和17.5—29.6 |
| $Tl_2O$ | 0—47.5 |
| ZnO | 0—48.0 |
| PbO | 0—57.0 |
| $Bi_2O_3$ | 0—34.0 |

### 5.10.2 锗酸盐系统玻璃形成区

Imaoka(1962)获得的二元锗酸盐玻璃形成区是在熔融1—3g 玻璃,并在坩埚内冷却条件下进行的(表5-7)。

·p. 316·

Nassau 和 Chadwick(1982)研究了21种 $MO_x·9GeO_2$二元锗酸盐熔体玻璃形成区(铂坩埚内熔融、水中淬火),发现只有少数几个系统获得了不分相的透明玻璃(M=Rb,Cs,Tl,Pb,Bi,Sb,Ti),有些玻璃部分析晶(M=Sr,Ba,Zn,Ga,Mo,W),其它一些系统则大量挥发或不能熔融。实验表明,三元、四元锗酸盐系统玻璃却非常稳定。

Murthy 和 Scroygie(1965)的研究表明,碱锗酸盐玻璃有较宽的玻璃形成区,尤其是含有 $Na_2O$,$K_2O$ 时玻璃形成区沿着 $R_2O/Al_2O_3$线一边向外扩展。然而这些结果与 Trojer

和 Geyer(1972)研究的在玻璃分成区两侧的成分与熔体黏度和折射率时所得结果并不一致。

### 5.10.3 结构

用多种方法对锗酸盐玻璃及熔体中锗的配位数进行了大量研究。在$GeO_2$玻璃中，所有锗离子均为四配位(Oesa 等，1988)，但碱的加入可使某些锗离子变为6配位。在一些碱锗酸盐晶体，如$Na_4Ge_9O_{20}$及四方晶系氧化物中，锗也具有高的配位数。Sakka 和 Kamiya(1982)用 XAFS 和 XRD 方法对碱锗酸盐玻璃的锗配位数进行了研究，Kamiya 等(1986)研究了$Na_2O$-$GeO_2$玻璃熔体，Yin 等(1984)用 X 射线化学位移测量对$Na_2O$-$GeO_2$玻璃中锗配位数的变化进行了研究。

Smets 和 Lommen(1981a)用对非桥氧灵敏度较高的光电谱仪研究了碱锗酸盐及碱硅锗酸盐玻璃，得出当碱含量达20mol%时，一些锗的配位数由4变为6，高于这一组分时才会形成非桥氧原子。这一结论与早期由拉曼谱获得的结果相类似(Verweij 和 Buster，1979)，其结论可概括如下：

$x=0-0.18$，形成无非桥氧的$GeO_6$基团。

$x=0.18-0.33$，碱的加入破坏了某些$GeO_6$基团，每一八面体形成一 NBO 八面体。

$x=0.33-0.5$，锗酸盐及硅酸盐玻璃在此区域内是同型结构。

以上$x$表示玻璃中$R_2O$的摩尔分数。在这些简单玻璃中，$N_6$最大值为0.25，Ge 原子六配位。

### 5.10.4 性质

·p.317·

上节所述的玻璃结构变化最早是由锗酸盐熔体及玻璃组分改变对玻璃性能的影响测出来的(Ivanov 和 Estropiev，1962；Riebling，1963a，b)。在$R_2O$-$GeO_2$系统中，密度及折射率与成分曲线在$R_2O$为10－20mol%时存在最大值。

近来对锗酸盐玻璃的研究包括有 Riebling(1971)对(Ag，T1)铝锗酸盐玻璃，Riebling 和 Kotian(1973)对锗-硅酸盐玻璃，Riebling(1973)对(Na，K，Ag，T1)锗酸盐玻璃和 Osaka 等(1986)对碱锗酸盐玻璃结构的研究。

Trojor 和 Geyer(1972)测定了$GeO_2$含量为60mol%且使$R_2O/Al_2O_3$比渐增至通过$R_2O/Al_2O_3=1$线的铝锗酸盐玻璃系统的粘流熔体活化能和玻璃折光率，其结果与相应铝硅酸盐系统中 Al 配位数变化(5.8.2节)相类似，说明在这一组成范围内并没有发现锗配位数的改变。

其它一些关于锗酸盐玻璃性能与成分的研究还包括 Topping 等(1974a)有关 PbO-$GeO_2$系统，Topping 等(1974b)关于 PbO-$GeO_2$-$SiO_2$玻璃及 Nassau 和 Chadwick(1983)关于(PbO，$Tl_2O$，$B_2O_3$)-$GeO_2$玻璃的研究。

## 5.11 铝酸盐玻璃

对铝酸盐及三元 MgO-CaO-$Al_2O_3$相图的研究最终导致了 CaO-$Al_2O_3$玻璃的发现

(Sheperd 等,1909)。急冷条件下小规模铝酸盐玻璃熔体(毫克级)可成玻璃。玻璃形成区如图5-3所示(20mg 熔体,空气中冷却)。

加入5%的氧化硅或氧化锗,将大大增加玻璃形成的可能(Stanworth,1948a;Sum,1946,1949)。在真空熔融除去OH杂质后,铝酸盐玻璃较硅酸盐玻璃向红外波长方向稍有移动,这类玻璃在红外检测系统中有重要的用途,用于较高温度的红外发射装置。商用铝酸盐玻璃可制成几千克大小(Worrall,1968),Davy(1978)曾描述过铝酸盐玻璃制备技术的发展。

将玻璃成分多元化可提高铝酸盐玻璃的稳定性。Florence 等(1958)和 Hafner 等(1958)制造了不含氧化硅的商业铝酸盐玻璃,氧化硅含量的减少或消除使玻璃在长波红外区的透过率提高。

铝酸盐玻璃的熔融温度很高约1400℃,其 $T_g$ 温度也较高约800℃,热膨胀系统类似于商业钠-钙-硅玻璃。

$CaO$-$Ga_2O_3$系统也能成玻璃(Bayuton 等,1957b)。对 $CaO$-$Ga_2O_3$系统,尤其是钙-硅酸盐玻璃的大量研究,取得了有意义的结果,但至今尚未发现这些玻璃具有实用意义。

## 5.12　碲酸盐玻璃

·p. 318·

最早对碲酸盐玻璃进行详细研究的是 Stanworth(1952,1954),碲酸盐玻璃很易在较低温度下,一般低于1100℃熔融制得。碲酸盐玻璃熔体流动性强并很易均匀,可通过将熔体倒入金属模中而获得达几十克的不同组分的碲酸盐玻璃。碲酸盐玻璃颜色取决于原料纯度,一般玻璃为淡黄色,碲酸盐玻璃最特别的性能是其高的折光率(达2.3)和高的热膨胀系数(达$250\times10^{-7}℃^{-1}$)。碲酸盐玻璃转变温度较低,一般在空气中较稳定,碲酸盐玻璃的实际应用比较有限,仅二三种含较高 $TeO_2$的玻璃可用作光学玻璃。

Te 有两种氧化物形式,$TeO_2$和 $TeO_3$及相应的含氧盐。玻璃中 Te 一般以低价氧化物形式存在。一些对碲酸盐晶体结构的测量用于指导碲酸盐玻璃结构的研究。

### 5.12.1　碲酸盐玻璃系统形成

纯 $TeO_2$是否能成玻璃目前尚未有定论。Stanworth(1954)最初认为纯 $TeO_2$能成玻璃,但玻璃是在氧化铝坩埚中熔融的,熔入一定量的氧化铝起到了玻璃稳定的作用。当用黄金坩埚重复实验时熔体失透。Bridge 等(1986)报道了熔入1.5%氧化铝的 $TeO_2$玻璃,他们强调浇注温度的重要性,却低估了氧化铝杂质的作用。为获得纯 $TeO_2$玻璃,需在尽可能低的温度下浇注熔体,此时熔体黏度较大。

$TeO_2$的化学性质表明其为酸性氧化物,可与 RO 和 $R_2O$ 等碱性氧化物生成多种结晶化合物,但却不能与 $SiO_2$形成化合物或在较低熔点下熔融。但 $TeO_2$可以同 $B_2O_3$,$P_2O_5$和 $GeO_2$等成玻璃,玻璃范围为:10－100mol%$GeO_2$,2－100mol% $P_2O_5$,12－100mol% $B_2O_3$(Vogel 等,1974)。有用的玻璃形成区受 $GeO_2$-和 $B_2O_3$-系统不互溶性限制,前者在 $GeO_2$＞30mol%时存在不互溶,后者在 $B_2O_3$＞26.4mol%时出现不互溶。Bürger 等(1984)详细研究了 $TeO_2$-$B_2O_3$玻璃系统的不互溶性。

为进一步确定碲酸盐玻璃形成区，Imaoka（1962）及 Vogel 等（1974a，b，c，d）和 Kozhukarov 等(1983)进行了大量的研究。适合于应用规模的大量二元及三元氧化物系统碲酸盐玻璃的研究已有报道。所研究的二元系统包括(1)$TeO_2$与碱及碱土氧化物(Vogel 等，1974a)；(2)$TeO_2$与 $ZnO$，$Al_2O_3$，$Tl_2O$，$PbO$，$Nb_2O_3$，$WO_3$，$La_2O_3$，$TiO_2$，$ThO_2$(Vogel 等，1974b)；(3)$TeO_2$与过渡金属氧化物(Kozhukarov 等，1978)。其中比较稳定的玻璃是那些 Stanworth 早期研究过的系统，如 $BaO$-$TeO_2$(18－35.7mol%BaO)，$PbO$-$TeO_2$(12.8－22.6mol%PbO)，$WO_3$－$TeO_2$(8.5－44.0mol%$WO_3$)和 $V_2O_5$-$TeO_2$(7.5－58.0mol% $V_2O_5$)，含碱土氧化物的碲酸盐系统玻璃形成区有限。含 Ca 系统不成玻璃，在含 $Cr_2O_3$，$Fe_3O_4$，$NiO$ 及 $Ni_2O_3$的二元系统也不能成玻璃。

·p. 319·

值得注意的是已研究过的40多种二元系统中，仅有6种不成玻璃。Vogel，Kozhukarov 等的玻璃在黄金或铂坩埚中熔融20～100g，冷却速度较慢为8～10℃/s。

许多含卤素及硫酸盐的二元碲酸盐玻璃形成系统已有报道(Vogel 等，1974c)。用氯化物或溴化物比用相应的氧化物更易成玻璃。

Vogel(1985)很好地总结了二元碲酸盐系统玻璃的形成，从对二元系统碲酸盐玻璃形成的总结出发就不会奇怪三元及四元系统碲酸盐系统会有宽广的玻璃形成区。Marinov 等(1983)的工作对复杂碲酸盐系统玻璃作了报道。

### 5.12.2 结构

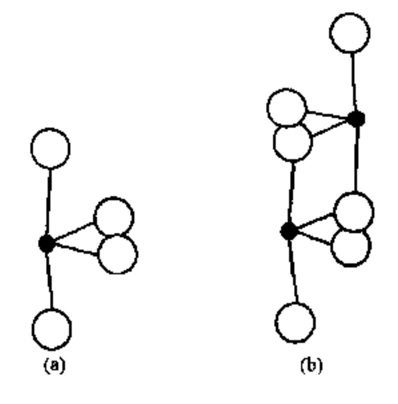



图 5-30 (a)$TeO_4$；(b)$Te_2O_6$结构单元(Johnson 等，1986)

Johnson 等(1986)在报道中子衍射获得的 $V_2O_5$-$TeO_2$玻璃结果时，同时也概括了有关碲酸盐玻璃及有关晶体化合物的早期结构研究结果。玻璃中含90mol%的 $TeO_2$，以期显示 $TeO_2$的结构特征而不是 $V_2O_5$，他们发现碲酸盐玻璃结构中含有与 $TeO_2$晶体变形相类似的结构单元 β-$TeO_2$。β-$TeO_2$被认为是偏离的双"金字塔"三角锥，然而对这一结构单元之间如何联接尚不清楚。

对多种二元碲酸盐玻璃结构的研究总结表明，二元碲酸盐玻璃结构中存在多种结构单元，所有碲原子非对称地与氧联接(图5-30)。

在 $V_2O_5$-$TeO_2$系统中，$V_2O_5$含量较高时，Te 原子配位数由4变为3(Dimitriev 等，1977；Dimitriev 和 Dimitrov，1978)。

## 5.13 钒酸盐玻璃

因钒酸盐玻璃在室温下具有半导体性质，因而人们对它的研究兴趣大增。常温下钒酸盐玻璃电阻率可以仅为1Ω·m，并依据 $V_2O_5$含量及熔融条件的不同而有变化。通常玻璃熔体的粘性很大，在硼酸盐及磷酸盐熔体中加入 $V_2O_5$可大大降低熔体黏度，因而可以用它来降低熔体软化温度。

·p. 320·

### 5.13.1 玻璃形成

五氧化二钒熔点为660℃，只有以极快速度冷却才能成玻璃(Wright，1984)。一些二元系统中，将数克级规模的熔体快速浇注于钢板模中能形成玻璃。表5-8给出了一些二元钒酸盐玻璃形成区。

**表5-8 二元钒酸盐系统玻璃形成区**(Denton 等，1954；Denton 和 Rawson，1956)

| 系统 | mol% $B_2O_3$ | 所用坩埚 |
|---|---|---|
| $P_2O_5$-$V_2O_5$ | ＜94 | 铂 |
| $GeO_2$-$V_2O_5$ | 6～64 | 铂 |
| $TeO_2$-$V_2O_5$ | 9～57 | 硅和铝 |
| $As_2O_3$-$V_2O_5$ | ＞52 | 硅和铝 |
| BaO-$V_2O_5$ | 58～69 | 铂 |
| PbO-$V_2O_5$ | 51～67 | 硅和铝 |
| ZnO-$V_2O_5$ | 46～62 | 铂(20mg) |

钡钒酸盐和铅钒酸盐系统玻璃形成区较窄，但当加入少量 $P_2O_5$，$TeO_2$，或 $GeO_2$时，这些系统却很易形成数十克级的玻璃。$B_2O_3$的加入对锌钒酸盐系统玻璃的形成具有类似作用。用于研究和应用的钒酸盐玻璃组成范围颇宽。

甚至不添加任何玻璃形成氧化物，只要简单地加入一些其它的组分使玻璃成分复杂化，也可获得含 $V_2O_5$30－70mol%的玻璃。Kawamoto 等(1979)制备了稳定的 $V_2O_5$-BaO-$K_2O$-ZnO 系统玻璃，并研究了玻璃性能及相图。

Dimitriev 等(1981)在极快急冷时(滚压淬火)，获得了 $Ll_2O$，$Cu_2O$，CuO，$Ag_2O$，MgO，CaO，SrO，CdO，$B_2O_3$，$Al_2O_3$，$Ga_2O_3$，$Nd_2O_3$，$CeO_2$，$WO_3$，$Fe_2O_3$，$TiO_2$，$Nb_2O_3$，MnO，CoO，$Cr_2O_3$，$MoO_3$，NiO，$SnO_2$，$ZrO_2$，$SiO_2$的二元钒酸盐玻璃。熔融温度较低的玻璃组分可用瓷坩埚熔炼，熔融温度高于1100℃的玻璃用氧化铝坩埚熔炼。简单二元钒酸盐系统玻璃并无多大实用价值，除非加入稳定氧化物。

另一种只在急冷淬火条件下才能形成玻璃的系统是 $Bi_2O_3$-$V_2O_5$，用金属块挤压熔体可形成0.5－1.0mm 厚的玻璃叶片。Ghosh 等(1987)详细研究了这些玻璃的性能。

加入少量 $V_2O_5$可使硼酸盐及磷酸盐玻璃的软化点变低(Denton 和 Rawson，1956；Ray 等，1973a，b；Wozniak 和 James，1984)。

### 5.13.2 性质

•p. 321•

除含有大量 $P_2O_5$者外，大多数钒酸盐玻璃具有良好的适应周围环境的能力。很易将其上釉于等膨胀系数的基板材料上，钒酸盐玻璃热膨胀系数很高(一般＞100×

$10^{-7}$℃$^{-1}$)，$T_g$ 以上热膨胀曲线骤增。钒酸盐熔体及玻璃远离化学计量比，如，Szöreyi 等(1982)发现在 $V_2O_5$-$P_2O_5$玻璃中 $V^{4+}/V_{总体}$随 $P_2O_5$含量增加；$P_2O_5$含量为45mol%时，$V^{4+}/V_{总体}>0.5$。化学计量比还受熔融气氛及熔融温度影响。吹制成薄膜时玻璃呈绿色或棕色，但较厚部分却为黑色。钒酸盐玻璃的半导体性能最早由 Baynton 发现(1957a)，它是氧化物玻璃系统中第一个显示半导体能力的玻璃系统。和物理学中对非晶态固体电导能力的大量研究一样，对氧化物玻璃的半导体性能也随之兴起。Owen(1970，1977)回顾了钒酸盐玻璃性能，关于熔融条件对化学计量比程度的影响还没有引起结构研究方面的足够重视。在文献中还指出了某些成分分相受非化学计量比的影响，玻璃结构的研究可能还未受到足够的重视(Szorenyi 等，1980，1982；Janakarama-Rao，1966)。

### 5.13.3 结构

Wright 等(1985)概括了钒酸盐玻璃中具有应用价值的结构研究资料。他们在 $P_2O_5$-，BaO-和 PbO-$V_2O_5$玻璃中子衍射研究的基础上，指出钒酸盐玻璃结构和与其相关的结晶化合物结构没有特别的相近之处。在所有以上三个玻璃系统中，均存在钒酸盐玻璃网络(由变型了的双三角锥体组合面成)。钒-氧配位多面体及其之间的联接比相应的磷酸盐玻璃和晶体缺乏规律性。

## 5.14 混合阴离子玻璃

氧化物在很大范围内能形成玻璃，其性质得到广泛研究。这些范围可以进一步扩展到氮或卤阴离子部分替代氧离子，这种替代影响了网络交联，大大改变了玻璃性能。

### 5.14.1 氧氮化合物玻璃

Loehmann(1985)总结了此类玻璃的制备及性能。

人们注意到氮化硅和氧氮化合物陶瓷晶粒间界面为玻璃态，结果导致了大量氧氮玻璃的制备及其性质的研究。

制备含氮硅酸盐玻璃最有效的方法是将氧化物及氮化物粉末在氮气或氩气气氛保护下混合熔融，用这一方法可获得的含氮量约10at%。另一种方法是在氨气气氛下加热含—OH较离的硅凝胶(Brinker，1982)。

若组分中含有氧化铝，则氮的溶解度增高，熔体易形成玻璃。据报道氧化铝的优势是$AlO_4$和 $Si(O,N)_4$四面体大小相似(Jack，1977)，铝和氧离子也可以进入 $Si_3N_4$晶格形成β-SiAlON 相。

三价氮替代二价氧增强了网络交联度。假定每一个氮阴离子位于三个四面体之间，则与 Zachariasen 规则相违背。氮含量的增高增强了交联程度，从面改变了玻璃性能。

·p. 322·

图5-31给出了氮含量的增加对 Y-Si-Al-O-N 系统玻璃性能的影响。玻璃组成见表5-9。热膨胀系数的显著降低及玻璃转变温度的增高都说明了玻璃交联程度的增强。Marchand(1983)基于磷酸盐玻璃，Wilder(1980，1983)基于硼酸盐玻璃对氧氮化合物玻璃进行

了研究。

**表5-9 Y-Si-Al-O-N 玻璃组成**(Lochmann,1985)

| 样品号 | 玻璃成分(at%) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Y | Si | Al | O | N |
| SG6 | 10.3 | 17.6 | 11.7 | 54.0 | 6.5 |
| SG7 | 6.4 | 19.0 | 9.9 | 57.6 | 7.0 |
| SG8 | 5.6 | 20.3 | 8.1 | 60.3 | 5.7 |
| SG10 | 8.9 | 20.9 | 2.8 | 65.8 | 1.6 |
| SG11 | 16.6 | 15.0 | 3.2 | 63.6 | 1.5 |
| SG12 | 12.7 | 18.6 | 6.7 | 57.6 | 4.4 |
| SG13 | 15.2 | 14.3 | 7.9 | 57.5 | 5.1 |
| SG14 | 9.6 | 18.8 | 7.5 | 57.8 | 6.3 |
| SG15 | 16.6 | 15.0 | 3.2 | 65.1 | 0. |

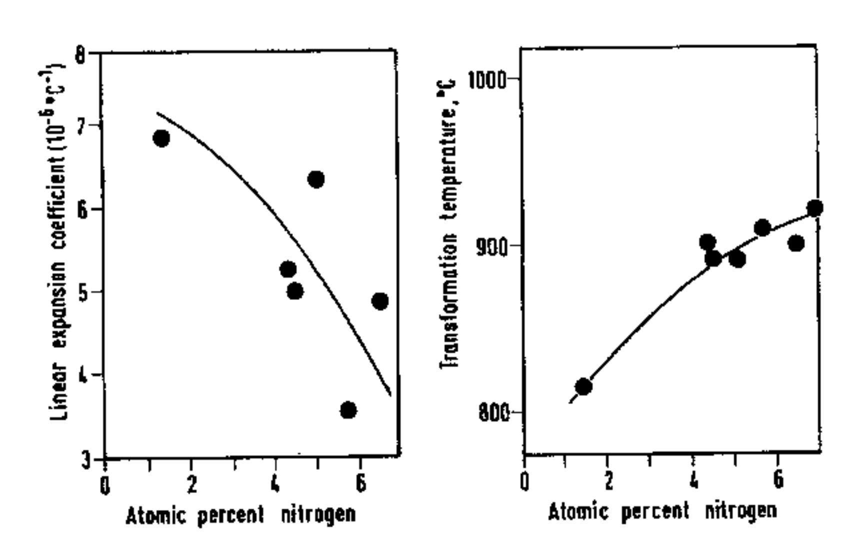



图5-31 Y-Si-Al-O-N 系统玻璃氮含量对 $T_g$ 及热膨胀系数的影响(Loehmann,1985)

### 5.14.2 卤氧化合物玻璃

与氮阴离子作用相反,卤阴离子替代氧阴离子,可使网络交联程度降低。

大量卤素可以引入低熔点氧化物玻璃中,尤其是磷酸盐及硼酸盐玻璃组分中。类似于商用钠钙硅玻璃,在硅酸盐熔体中加入多于2—3%的卤素,冷却时会析出卤素化合物.这是制造氟化物乳白玻璃的基础(Rothwell,1956)。

进一步的发展是对氟磷玻璃进行的大量研究。最初其用于光学玻璃,近来用于高功率激光器。有趣的是能够制备出含 $P_2O_5$ 仅2%的稳定氟磷酸盐玻璃。Heidenreich(1983)对含有3.4%$Ba(PO_3)_2$,其余为 Mg,Ca,Sr,Ba 和 Al 的氟化物混合物的氟磷玻璃做了广泛的探索。

某些含有高卤素化合物成分的玻璃具有很高的离子电导率，有可能用于电池组的电解质(Ravaine，1985)其中一些这类特殊玻璃的组分为：$0.7LiPO_3 \cdot 0.3(LiCl, LiBr, LiI)$；$0.85AgI \cdot 0.15Ag_4P_2O_7$；$0.60AgI \cdot 0.30Ag_2O \cdot 0.1B_2O_3$。

## 5.15 离子盐及溶液玻璃

本节所讨论的氧化物玻璃基团与前面所述的大不相同。它们是由简单的盐类如硝酸盐、硫酸盐或硼酸盐等构成，这些玻璃结构中都含有分散的阴离子。通常这类玻璃的形成限于特定范围的含有这些盐的二元及多元混合物或含有这些盐类的水溶液混合物。但以往的研究没有考虑到玻璃中阴离子网络，所以其与网络形成体和网络修饰体的概念无关，与 Zachariasen 规则也不相符，因而理解这些物质之所以成玻璃还存在一些困难。在对离子盐及溶液玻璃有价值的概述中，Angell(1983)指出阴离子的非几何对称及其充填，尤其是在不平衡的阴离子电场中充填是一个重要的因素。Thilo 等(1964)和 Uitert 等(1971)也表示了这一观点。他们分别对硝酸盐及醋酸盐玻璃的形成作了广泛的研究，指出在两个阳离子场强 $z/r^2$ 相差等于或大于0.7的系统中更易形成玻璃，场强大的阳离子与阴离子趋于形成团簇，以阻止不同结构的晶相成核。

结构因素对成核和晶体生长动力学的影响不容置疑。但必须强调，这些系统玻璃形成区往往与低熔融温度相一致。

液相线延伸形态取决于阳离子场强差。玻璃结构、熔融及玻璃形成关系是相当密切的。纯离子盐类具有较低的熔点，碱金属硝酸盐比相应的氯化物熔融温度低，这是 Rawson(1967)要进一步讨论的问题。

### 5.15.1 硝酸盐玻璃

Dietzel 和 Poegel(1954)首先对 $KNO_3$-$Ca(NO_3)_2$二元硝酸盐玻璃形成作了详细研究，发现玻璃形成区 $KNO_3$含量为54－67mol%，最稳定的玻璃组成为60mol% $KNO_3$，40mol% $Ca(NO_3)_2$，其 $T_g$ 仅60℃，玻璃非常稳定，最大析晶速度与最稳定的钠-硅玻璃一样低，共晶点温度为146℃，显著地低于所构成的硝酸盐熔点($KNO_3$，337℃；$Ca(NO_3)_2$，561℃)。

Thilo 等(1964)和 van Uitert 等(1971)研究了其它一价及二价阳离子的硝酸盐系统，尽管液相影响比较显著，有趣的是玻璃形成区不一定都包含共晶组成。Angell(1983)注意到一些组分不易确定。

·p. 324·

Angell(1964)和 Helphrey(1971)证明了只含一价离子的硝酸盐系统也能形成稳定的玻璃(如：$LiNO_3$-$AgNO_3$-$NH_4NO_3$)。

### 5.15.2 醋酸盐玻璃

在一定压力下熔融可制得醋酸盐玻璃，对醋酸盐玻璃的研究进行了大量的工作。从阴离子形态来看，醋酸离子可以认为是碳酸离子中的一个氧被甲基替代，使对称性降低，因而易形成玻璃。

Barthilomen 和 Holland(1969)，Duffy 和 Ingrann(1969)及 van Uitert 等(1971)对醋酸

盐玻璃进行了研究，其玻璃转变温度约30℃，比相应的硝酸盐高，玻璃具有较强的抗风化性。

### 5.15.3 硫酸盐玻璃

首先研究的混合阳离子硫酸盐玻璃是 $KHSO_4$(Forland 和 Weyl，1980)，随后的研究发现替换等摩尔 $KHSO_4$-$NaHSO_4$玻璃能极大地提高抗析晶性。另外一些有关硫酸盐玻璃及玻璃形成的研究有 $ZnSO_4$-$K_2SO_4$系统(Ishii 和 Akawa，1965；Angell，1965；Kolesava，1975；Narasimhan 和 Rao，1978)，$Tl_2SO_4$-$ZnSO_4$系统(Ishii 和 Akawa，1965)和 $NH_4SO_4$-$ZnSO_4$系统(Wang，1970)。

### 5.15.4 水合物及水溶液

许多结晶水合物的熔点比相应的无水盐低，例如 $Ca(NO_3)\cdot 4H_2O$ 中，水分子与阳离子配位。$K_2S_2O_3\cdot 5H_2O$ 中，水分子与阴离子配位。这两类二元水合物的玻璃形成及玻璃性能，已有研究发表(Angell 和 Helphrey，1971；Moynihan，1960；Vuillard，1954，1955，1957)，研究表明许多无机酸、碱和盐的浓缩水溶液可以形成玻璃。Shepley(1963)等详细研究了一些系统并确定了相图。

虽然本节所列的玻璃仅具有学术上的意义，并无实用价值。但对如此低熔点的材料进行实验比氧化物系统高温实验容易得多，对这些玻璃的研究，为氧化物玻璃的研究提供了一个广阔前景，或许对传统玻璃尚未解决的某些问题可能指明方向。

## 5.16 参考文献


Ahmed, A. A., Abbas, A. F., Solman, S. M. (1985), *Phys. Chem. Glasses 26*, 17–23.

Ainslie, N. G., Morelock, C. R., Turnbull, D. (1962), in: *Symposium on Nucleation and Crystallization and Melts:* Reser, M. K., Smith, G., Insley, H. (Eds.). Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 97–107.

Angell, C. A. (1965), *J. Am. Ceram. Soc. 48*, 540.

Angell, C. A., Sare, E. (1970), *J. Chem. Phys 52*, 1058–1068.

Angell, C. A., Helphrey, D. B. (1971), *J. Phys. Chem. 75*, 2306–2312.

Angell, C. A. (1983), in: *Glass Science and Technology*, Vol. 1: *Glass-Forming Systems:* Uhlmann, D. R., Kreidl, N. J. (Eds.). London: Academic Press, pp. 209–223.

Araujo, R. J. (1979), *Phys. Chem. Glasses 20*, 115.

Araujo, R. J. (1983), *J. Non-Cryst. Solids 58*, 201–208.

Baeten, M. H. C., Stein, H. N., Stevels, J. M. (1972), *Silicates Ind. 37*, 33–36.

Bartholomew, R., Holland, H. (1969), *J. Am. Ceram. Soc. 52*, 402–403.

Baynton, P. L., Rawson, H., Stanworth, J. E. (1957a), *J. Electrochem. Soc. 104*, 237–240.

Baynton, P. L., Rawson, H., Stanworth, J. E. (1957b), *Nature 179*, 434–435.

Beales, K. J., Day, C. R. (1980), *Phys. Chem. Glasses 21*, 5–21.

Bell, T., Hetherington, G., Jack, K. H. (1962), *Phys. Chem. Glasses 3*, 141–146.

Bergeron, C. G. (1978), in: *Borate Glasses:* Pye, L. D., Frechette, V. D., Kreidl, N. J. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 445–461.

Berzelius, J. J. (1834), *Ann. Phys. Chem. 32*, 577.

Bray, P. J. (1978), in: *Borate Glasses:* Pye, L. D., Frechette, V. D., Kreidl, N. J. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 321–351.

Bray, P. J., O'Keefe, J. G. (1963), *Phys. Chem. Glasses 4*, 37–46.

Bridge, B., Bavins, T. E., Woods, D., Woolven, T. (1986), *J. Non-Cryst. Solids 88*, 262–270.

Brinker, C. J. (1982), *J. Am. Ceram. Soc. 65*, C4–5.

Brown, S. D., Kistler, S. S. (1959), *J. Am. Ceram. Soc. 42*, 263–270.

Brückner, R. (1964), *Glastech. Ber. 37*, 413–425.

Brückner, R. (1978), *Glastech. Ber. 51*, 1–7.

Bürger, H., Vogel, W., Kozhukharov, V., Marinov, M. (1984), *J. Mater. Sci. 19*, 403–412.

Button, D. P., Tandon, R., King, C., Velez, M. H., Tuller, H. L., Uhlmann, D. R. (1982), *J. Non-Cryst. Solids 49*, 129–142.

Cahn, J. W., Charles, R. J. (1965), *Phys. Chem. Glasses 6*, 181–191.

Chechetkina, E. A. (1990), to be published in *J. Non-Cryst. Solids.*

Cohen, H. M., Turnbull, D. (1961), *Nature 189*, 131–132.

Cooper, A. R. (1982), *J. Non-Cryst. Solids 49*, 1–18.

Cormia, R. L., Mackenzie, J. D., Turnbull, D. (1963), *J. Appl. Phys. 34*, 2239–248.

Cranmer, D., Uhlmann, D. R. (1981), *J. Non-Cryst. Solids 45*, 283–288.

Danielson, P. (1982), in: *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Vol. 20. New York: Wiley, pp. 782–817.

Davy, J. R. (1978), *Glass Technol. 19*, 32–36.

Day, D. E., Rindone, G. E. (1962), *J. Am. Ceram. Soc. 45*, 489–496.

Denton, E. P., Rawson, H. (1956), *J. Soc. Glass Technol. 40*, 252–259.

Desa, J. A. E., Wright, A. C., Sinclair, R. N. (1988), *J. Non-Cryst. Solids 99*, 276–288.

Dietzel, A., Poegel, H. (1954), *Int. Congr. Glass, 3rd., Venice.* Rome: Stabilimento Grafica di Roma, pp. 219–243.

Dietzel, A., Wickert, H. (1956), *Glastech. Ber. 29*, 1–4.

Dimitriev, Y., Gateff, E., Kashchieva, E., Dimitrov, V. (1977), *Int. Congr. Glass, 11th, Prague*, Vol. 1, Prague: ČVTS-DŮM TECHNIKY, pp. 159–172.

Dimitriev, Y., Dimitrov, V. (1978), *Mat. Res. Bull. 13*, 1071–1075.

Dimitriev, Y., Ivanova, I., Gatev, E. (1981), *J. Non-Cryst. Solids 45*, 297–300.

Dorfield, W. G. (1988), *Phys. Chem. Glasses 29*, 179–186.

Duffy, J. A., Ingram, M. (1969). *J. Am. Ceram. Soc. 52*, 224–225.

Duffy, J. A., Grant, R. J. (1975), *J. Phys. Chem. 79*, 2780–2784.

Duffy, J. A., Ingram, M. D. (1976), *J. Non-Cryst. Solids 21*, 373–410.

Duffy, J. A., Ingram, M. D., Somerville, I. D. (1978), *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 74*, 1410–1419.

Dumbaugh, W., Schultz, P. (1969), in: *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*, 2nd. ed., Vol. 18. New York: Wiley, p. 73–105.

Dupree, R., Holland, D., McMillan, P. W., Pettifer, R. F. (1984), *J. Non-Cryst. Solids 68*, 399–410.

Dupree, R., Holland, D., Williams D. S. (1986), *J. Non-Cryst. Solids 81*, 185–200.

Dupree, R., Ford, N., Holland, D. (1987), *Phys. Chem. Glasses 28*, 78–84.

Eisenberg, A., Sasada, T. (1965), in: *Physics of Non-Crystalline Solids:* Prins, J. A. (Ed.). Delft: North Holland, pp. 99–115.

Elliott, S. R. (1989), in: *Glass '99, Int. Congr. Glass, XVth, Leningrad.* Leningrad: 'NAUK', pp. 65–83.

Elyard, C. A., Rawson, H. (1962), in: *Advances in Glass Technology.* New York: Plenum Press, pp. 270–286.

Espe, W. (1968), *Materials of High Vacuum Technology*, Vol. 2: *Silicates.* New York: Pergamon Press; p. 660.

Evans, R. C. (1946), *An Introduction to Crystal Chemistry.* Cambridge: Cambridge University Press,

p. 388.
Florence, J. M., Glaze, F. W., Black, M. H. (1955), *J. Res. Natn. Bur. Stand. 55*, 231–237.
Förland, T., Weyl, W. A. (1950), *J. Am. Ceram. Soc. 33*, 186–187.
Fratello, V. J., Hays, J. F., Turnbull, D. (1980), *J. Appl. Phys. 51*, 4718–4728.
Frieser, R. G. (1975), *Electrocomm. Sci. Technol. 2*, 162–199.
Furdanowicz, W., Klein, L. C. (1983), *Glass Technol. 24*, 198–201.
Gambling, W. A. (1980), *Phys. Chem. Glasses 21*, 1–4.
Gambling, W. A. (1986), *Glass Technol. 27*, 179–187.
Garfinkel, H. M. (1969), *Glass Industry 50*, 28–31, 74–76.
Ghosh, A., Chaudhuri, B. K. (1987), *J. Mater. Sci. 22*, 2369–2376.
Gossink, R. G. (1977), *J. Non-Cryst. Solids 26*, 112–157.
Götz, J., Hoebel, D., Wieker, W. (1976), *J. Non-Cryst. Solids 20*, 413–425.
Gray, P. E., Klein, L. C. (1983), *Glass Technol. 24*, 202–206.
Griscom, D. L. (1978 a), in: *The Physics of $SiO_2$ and Its Interfaces:* Pantelides, S. P. (Ed.). New York, Oxford: Pergamon, pp. 232–252.
Griscom, D. L. (1978 b), in: *Borate Glasses:* Pye, L. D., Frechette, V. D., Kreidl, N. J. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 11–149.
Griscom, D. L. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 73*, 51–77.
Hafner, H. C., Kreidl, N. J., Weidel, R. A. (1958), *J. Am. Ceram. Soc. 41*, 315–325.
Haller, W., Blackburn, D. H., Wagstaff, F. E., Charles, R. J. (1970), *J. Am. Ceram. Soc. 53*, 34–39.
Havermans, A. C. J., Stein, H. N., Stevels, J. M. (1970), *J. Non-Cryst. Solids 5*, 66–69.
Heidenreich, E. (1983), *Wiss. Zeit. Fried. Schill. Univ., Math. Natur. Reihe* (2nd International Otto Schott Colloquium) *32*, 527–540.
Hench, L. L. (1977), *J. Non-Cryst. Solids 25*, 343–369.
Hench, L. L. (1985 a), in: *Glass ... Current Issues:* Wright, A. F., Dupuy, J. (Eds.). Dordrecht: Martinus Nijhoff, pp. 551–554.
Hench, L. L. (1985 b), in: *Glass ... Current Issues:* Wright, A. F., Dupuy, J. (Eds.). Dordrecht: Martinus Nijhoff, pp. 631–637.
Hench, L. L., Spilman, D. B. (1985), in: *Glass ... Current Issues:* Wright, A. F., Dupuy, J. (Eds.). Dordrecht: Martinus Nijhoff, pp. 656–661.
Hendrickson, J. R., Bray, P. J. (1972 a), *Phys. Chem. Glasses 13*, 43–49.
Hendrickson, J. R., Bray, P. J. (1972 b), *Phys. Chem. Glasses 13*, 107–115.
Herms, G., Derno, M., Steil, H. (1986), *J. Non-Cryst. Solids 88*, 381–387.
Hetherington, G., Jack, K. H. (1962), *Phys. Chem. Glasses 3*, 129–133.
Hetherington, G., Jack, K. H., Kennedy, J. C. (1964), *Phys. Chem. Glasses 5*, 130–136.
Hisbinuma, H., Uhlmann, D. R. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 95/96*, 449–456.
Hood, H. P., Nordberg, M. E. (1938), *US Patent 2106744*.
Huggins, M. L., Sun, K. H. (1943), *J. Am. Ceram. Soc. 22*, 4–11.
Huggins, M. L., Stevels, J. M. (1954), *J. Am. Ceram. Soc. 37*, 474–479.
Iler, R. K. (1979), *The Chemistry of Silica.* New York: Wiley, p. 866.
Imaoka, M. (1962), in: *Advances in Glass Technology:* New York: Plenum Press, pp. 149–164.
Ingram, M. D. (1987), *Phys. Chem. Glasses 28*, 215–234.
Inoue, H., Yasui, I. (1987), *Phys. Chem. Glasses 28*, 63–69.
Inoue, H., Aoki, N., Yasui, I. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 622–627.
Isard, J. O. (1959), *J. Soc. Glass Technol. 43*, 113–123.
Isard, J. O. (1968/1969), *J. Non-Cryst. Solids 1*, 235–261.
Ishii, A., Akawa, K. (1965), *Rep. Res. Lab. Asahi Glass Co. 15*, 1–7.
Ivanov, A. O., Epstropiev, K. S. (1962), *Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 145*, 797–800.
Jack, K. H. (1977), in: *Nitrogen Ceramics:* Riley, F. L. (Ed.). Leyden: Noordhoff, pp. 109–128.
Jain, S. K. (1978), *J. Phys. Chem. 82*, 1272–1276.
James, P. F. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 73*, 517–540.
Janakarama-Rao, Bh. V. (1966), *J. Am. Ceram. Soc. 49*, 605–609.
Janowski, J., Heyer, W. (1982), *Poröse Gläser: Herstellung, Eigenschaften und Anwendung.* Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, p. 274.
Jantzen, C. M., Schwahn, D., Schelten, J., Herman, H. (1981), *Phys. Chem. Glasses 22*, 122–137.
Jellison, G. E., Bray, P. J. (1978 a), in: *Borate Glasses:* Pye, L. D., Frechette, V. D., Kreidl, N. J. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 353–367.
Jellison, G. E., Bray, P. J. (1978 b), *J. Non-Cryst. Solids 29*, 187–206.
Jiang, Yasi, Zhang, Junzhou, Xu, Wenjiun et al. (1986), *J. Non-Cryst. Solids 80*, 623–629.
Johnson, P. A. V., Wright, A. C., Sinclair, R. N. (1982), *J. Non-Cryst. Solids 50*, 281–311.
Johnson, P. A. V., Wright, A. C., Yarker, C. A., Sinclair, R. N. (1986), *J. Non-Cryst. Solids 81*, 163–171.
Kaiura, G. H., Toguri, J. M. (1976), *Phys. Chem. Glasses 17*, 62–29.
Kamiya, K., Yoko, T., Itoh, Y., Sakka, S. (1986), *J. Non-Cryst. Solids 79*, 285–294.
Kawamoto, Y., Fukuzawa, M., Ohta, Y., Imai, M. (1979), *Phys. Chem. Glasses 20*, 54–59.
Klonowski, A. (1983), *Phys. Chem. Glasses 24*, 166–171.
Knott, P. (1989), *Glastech. Ber. 62*, 29–34.
Kohl, W. H. (1967), *Handbook of Materials and Techniques for Vacuum Devices.* New York: Reinhold, p. 450.
Kolesova, V. (1975), *Fiz. Khim. Stekla 1*, 290.
Kozhukharov, V., Marinov, M., Grigorova, G. (1978), *J. Non-Cryst. Solids 28*, 429–430.

Kozhukharov, V., Marinov, M., Gugov, I., Bürger, H., Vogel, W. (1983), *J. Mater. Sci. 18*, 1557–1563.
Kreidl, N. J. (1983), in: *Glass, Science and Technology*, Vol. 1: *Glass-Forming Systems:* Uhlmann, D. R., Kreidl, N. J. (Eds.). London: Academic Press, pp. 105–229.
Krogh-Moe, J. (1969), *J. Non-Cryst. Solids 1*, 269–284.
Lacy, E. D. (1963), *Phys. Chem. Glasses 4*, 234–238.
Levin, E. M., Block, S. (1957), *J. Am. Ceram. Soc. 40*, 95–106.
Levin, E. M., McMurdie, H. F., Hall, F. P. (1956), *Phase Diagrams for Ceramists*. Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., p. 286.
Levin, E. M., McMurdie, H. F. (1959), *Phase Diagrams for Ceramists*. Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., p. 153.
Levin, E. M., Robbins, C. R., McMurdie, H. F. (1964), *Phase Diagrams for Ceramists*. Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., p. 601.
Levin, E. M., Robbins, C. R., McMurdie, H. F. (1969), *Phase Diagrams for Ceramists*. Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., p. 625.
Levin, E. M., McMurdie, H. F. (1975), *Phase Diagrams for Ceramists*. Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., p. 513.
Lim, H. P., Karki, A., Feller, S., Kasper, J. E., Sumcad, G. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 91*, 324–332.
Loehmann, R. E. (1985), in: *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 26: *Glass IV:* Tomozawa, M., Doremus, R. H. (Eds.). Orlando, San Diego: Academic Press, p. 119–149.
Macedo, P. B., Simmons, J. H. (1974), *J. Res. Nat. Bur. Stands. 78 A*, 53–59.
Mackenzie, J. D. (1960), in: *Modern Aspects of Vitreous State*, Vol. 1: Mackenzie, J. D. (Ed.). London: Butterworths, pp. 188–218.
MacDowell, J. F., Beall, G. H. (1969), *J. Am. Ceram. Soc. 52*, 17–25.
McKeown, D. A. (1987), *Phys. Chem. Glasses 28*, 156–163.
Mader, K. H., Loretz, T. J. (1978), in: *Borate Glasses:* Pye, L. D., Frechette, V. D., Kreidl, N. J. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 549–566.
Mahoney, R., Srinivasan, G. R., Macedo, P. B., Napolitano, A., Simmons, J. H. (1974), *Phys. Chem. Glasses 15*, 24–31.
Marchand, R. (1983), *J. Non-Cryst. Solids 56*, 173–178.
Marinov, M., Kozhukharov, V., Vogel, W., Bürger, H. (1983), *Wiss. Zeit. Fried. Schill. Univ., Math. Nat. Reihe* (2nd International Otto Schott Colloquium) 32, 253–261.
Marinov, M., Dimitriev, J. (1964), *Dokl. Bulg. Akad. Nauk. 17* (No. 8), 717–720.
Martin, S. W., Angell, C. A. (1984), *J. Non-Cryst. Solids 66*, 429–442.
Masson, C. A. (1977), *J. Non-Cryst. Solids 25*, 3–41.
Mazurin, O. Y., Streltsina, M. V., Shvaiko-Shvaikovskaya, T. P. (1983), *Handbook of Glass Data*, Part A: *Silica Glass and Binary Silicate Glasses*. New York: Elsevier, p. 443.
Mazurin, O. V., Streltsina, M. V., Shvaiko-Shvaikovskaya, T. P. (1985), *Handbook of Glass Data*, Part B: *Single Component and Binary Non-Silicate Oxide Glasses*. New York: Elsevier, p. 805.
Mazurin, O. V., Streltsina, M. V., Shvaiko-Shvaikovskaya, T. P. (1987), *Handbook of Glass Data*, Part C: *Ternary Silicate Glasses*. New York: Elsevier, p. 586.
Mazurin, O. V., Streltsina, M. V., Totesh, A. S. (1969), *Phys. Chem. Glasses 10*, 63–68.
Meadowcroft, T. R., Richardson, F. D. (1965), *Trans. Farad. Soc. 61*, 54–70.
Meinecke, G. (1959), *Glas-Email-Keramo-Technik 10*, 209–212.
Minami, T. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 73*, 273–284.
Morey, G. W. (1934), *J. Am. Ceram. Soc. 17*, 315–328.
Moynihan, C. T. (1966), *J. Phys. Chem. 70*, 3399–3403.
Moynihan, C. T., Smalley, C. R., Angell, C. A., Sare, E. J. (1969), *J. Phys. Chem. 73*, 2287–2293.
Moynihan, C. T., Lasikar, A. V. (1981), *J. Am. Ceram. Soc. 64*, 40–46.
Mozzi, R. L., Warren, B. E. (1969), *J. Appl. Crystallogr. 2*, 164–172.
Mozzi, R. L., Warren, B. E. (1970), *J. Appl. Crystallogr. 3*, 251–257.
Murthy, K. M., Ip, J. (1964), *J. Am. Ceram. Soc. 47*, 328–331.
Murthy, K. M., Scroggie, B. (1965), *Phys. Chem. Glasses 6*, 162–167.
Narasimhan, P., Rao, K. J. (1978), *J. Non-Cryst. Solids 27*, 225–246.
Nassau, K., Shiever, J. W. (1975), *Am. Ceram. Bull. 54*, 1001–1004.
Nassau, K., Chadwick, D. L. (1982), *Mater. Res. Bull. 17*, 715–719.
Nassau, K., Chadwick, D. L. (1983), *J. Am. Ceram. Soc. 66*, 332–337.
Osaka, A., Ariyoshi, K., Takahashi, K. (1986), *J. Non-Cryst. Solids 83*, 335–343.
Owen, A. E. (1970), *Contemp. Phys. 11*, 227–286.
Owen, A. E. (1977), *J. Non-Cryst. Solids 25*, 370–423.
Paul, A. (1982), *Chemistry of Glasses*. New York: Chapman and Hall, p. 293.
Phillips, S. V., Crozier, D. S., McMillan, P. W., Taylor, J. McC. (1974), *Desalination 14*, 209–216.
Poch, W. (1964), *Glastech. Ber. 37*, 533–535.
Proctor, B. A. (1985), in: *Glass... Current Issues:* Wright, A. F., Dupuy, J. (Eds.). Dordrecht: Martinus Nijhoff, pp. 524–550.
Rabinovich, E. M. (1976), *J. Mater. Sci. 11*, 925–948.
Ramaswamy, R. V., Srivastava, R. (1988), *J. Lightwave Technol. 6*, 984–1000.
Ravaine, D. (1985), in: *Glass... Current Issues.* Wright, A. F., Dupuy, J. (Eds.). Dordrecht: Martinus Nijhoff, pp. 435–455.
Rawson, H. (1956), *Int. Cong. Glass, IVth, Paris*. 62–69.
Rawson, H. (1967), *Inorganic Glass-Forming Systems*. London: Academic Press, p. 317.
Rawson, H. (1980), *Properties and Applications of*

*Glass*. New York: Elsevier, p. 318.
Ray, N. H. (1974), *J. Non-Cryst. Solids 15*, 423–434.
Ray, N. H., Lewis, C. J. (1972), *J. Mater. Sci. 7*, 47–51.
Ray, N. H., Lewis, C. J., Laycock, J. N. C., Robinson, W. D. (1973 a), *Glass Technol. 14*, 50–54.
Ray, N. H., Laycock, J. N. C., Robinson, W. D. (1973 b), *Glass Technol. 14*, 55–59.
Ray, N. H., Plaisted, R. J., Robinson, W. D. (1976), *Glass Technol. 17*, 66–71.
Ray, N. H. (1978), *Inorganic Polymers*. London: Academic Press; p. 174.
Raynor, G. V. (1970), in: *Physical Metallurgy*, 2nd ed.: Cahn, R. W. (Ed.). Amsterdam: North Holland, pp. 309–381.
Riebling, E. F. (1963 a), *J. Chem. Phys. 39*, 1889–1895.
Riebling, E. F. (1963 b), *J. Chem. Phys. 39*, 3022–3030.
Riebling, E. F. (1972), *J. Mater. Sci. 7*, 40–46.
Riebling, E. F., Kotian, V. (1973), *J. Mater. Sci. 8*, 1145–1153.
Riebling, E. F. (1973), *J. Am. Ceram. Soc. 56*, 25–30.
Risbud, S. H., Pask, J. A. (1977), *J. Am. Ceram. Soc. 60*, 418–429.
Rivoalen, L., Revcolevischi, A., Livage, J., Collongues, R. (1976), *J. Non-Cryst. Solids 21*, 171–179.
Roscoe, H. E. (1868), *Phil. Trans. R. Soc. 158*, 1–27.
Rothwell, G. (1956), *J. Am. Ceram. Soc. 39*, 407–414.
Sakka, S., Kamiya, K., Yoshikawa, H. (1978), *J. Non-Cryst. Solids 27*, 289–293.
Sakka, S., Kamiya, K. (1982), *J. Non-Cryst. Solids 49*, 103–116.
Scagliotti, M., Villa, M., Chiodelli, G. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 93*, 350–360.
Schaeffer, H. A., Frey, T., Löh, I., Baucke, F. G. K. (1982), *J. Non-Cryst. Solids 49*, 179–188.
Schairer, J. F. (1951), in: *Phase Transformations in Solids*: Smolochowski, R., Mayer, J. E., Weyl, W. A. (Eds.). New York: John Wiley, pp. 278–295.
Schairer, J. F., Bowen (1956), *Am. J. Sci. 254*, 158.
Scherer, G. W., Uhlmann, D. R. (1976), *J. Non-Cryst. Solids 21*, 199–213.
Scherer, G. W., Uhlmann, D. R. (1977), *J. Non-Cryst. Solids 23*, 59–80.
Scherer, G. W., Schultz, P. C. (1983), in: *Glass: Science and Technology*, Vol. I: *Glass-Forming Systems*: Uhlmann, D. R., Kreidl, N. J. (Eds.). London: Academic Press, pp. 49–106.
Schnabel, H., Langer, P. (1989), *Glastech. Ber. 62*, 56–62.
Scholze, H. (1988), *Glas – Natur, Struktur und Eigenschaften*, 3rd ed. Heidelberg: Springer Verlag, p. 407.
Schreiber, H. D. (1986), *J. Non-Cryst. Solids 84*, 129–141.
Schultz, P. C., Smyth, H. T. (1972), in: *Amorphous Materials*: Douglas, R. W., Ellis, B. E. (Eds.). New York: Wiley-Interscience, pp. 435–461.
Shartsis, L., Capps, W., Spinner, S. (1953), *J. Am. Ceram. Soc. 36*, 319–326.
Shartsis, L., Shermer, H. F., Bestul, A. G. (1958), *J. Am. Ceram. Soc. 41*, 507–516.
Shaw, R. R., Uhlmann, D. R. (1968), *J. Am. Ceram. Soc. 37*, 377–382.
Shaw, R. R., Uhlmann, D. R. (1969), *J. Non-Cryst. Solids 1*, 474–498.
Sheperd, E. S., Rankin, G. A., Wright, F. E. (1909), *Am. J. Sci. 28*, 293–333.
Shepley, L. C., Bestul, A. B. (1963), *J. Chem. Phys. 39*, 680–687.
Smart, R. M., Glasser, F. P. (1978), *Phys. Chem. Glasses 19*, 95–102.
Smets, B. M. J., Lommen, T. P. A. (1979), *J. Non-Cryst. Solids 34*, 81.
Smets, B. M. J., Lommen, T. P. A. (1981 a), *J. Non-Cryst. Solids 46*, 21–32.
Smets, B. M. J., Lommen, T. P. A. (1981 b), *Phys. Chem. Glasses 2*, 158–162.
Smets, B. M. J., Lommen, T. P. A. (1982), *J. Non-Cryst. Solids 48*, 423.
Soules, T. F. (1989), *Int. Congr. Glass XVth, Leningrad*. Leningrad: 'NAUK', pp. 84–102.
Spierings, G. A. C. M., Jochem, C. M. G., Meeuwsen, T. P. M. (1981), *Glass Technol. 22*, 247–250.
Stanworth, J. E. (1946), *J. Soc. Glass Technol. 30*, 54–64 T.
Stanworth, J. E. (1948 a), *J. Soc. Glass Technol. 32*, 154–172 T.
Stanworth, J. E. (1948 b), *J. Soc. Glass Technol. 32*, 366–372 T.
Stanworth, J. E. (1952), *J. Soc. Glass Technol. 36*, 217–241.
Stanworth, J. E. (1954), *J. Soc. Glass Technol. 38*, 425–435.
Stanworth, J. E. (1979), *Phys. Chem. Glasses 20*, 116–118.
Streltsina, M. V. (1967), *Steklo 1*, 82–85.
Strnad, Z. (1986), *Glass-Ceramic Materials*. New York: Elsevier, p. 268.
Sun, K. H. (1946), *Glass Ind. 27*, 552–554, 590, 581.
Sun, K. H. (1947), *J. Am. Ceram. Soc. 30*, 277–281.
Sun, K. H. (1949), *Glass Ind. 30*, 199–200, 232.
Szörenyi, T., Wojnárovits, I., Hevesi, I. (1980), *J. Non-Cryst. Solids 42*, 393.
Szörenyi, T., Bali, K., Hevesi, I. (1982), *Phys. Chem. Glasses 23*, 42–44.
Tait, J. C., Mandolesi, D. L., Rummens, H. E. C. (1984), *Phys. Chem. Glasses 25*, 100–104.
Takahashi, K. (1962), in: *Advances in Glass Technology*, Vol. I. New York: Plenum Press, pp. 366–376.
Takamori, T., Roy, R. (1973), *J. Am. Ceram. Soc. 53*, 639–644.
Taylor, M., Brown, G. E. (1979), *Geochim. Cosmochim. Acta 43*, 61–75.
Thilo, E., Wiecker, C., Wieker, W. (1964), *Silikat Technik 15*, 109–111.
Tomozawa, M. (1972), *Phys. Chem. Glasses 13*, 161–166.
Tomozawa, M. (1973), *Phys. Chem. Glasses 14*, 112–113.
Tomozawa, M. (1989), *Int. Congr. Glass, XVth, Leningrad*. Leningrad: 'NAUK', pp. 187–208.
Topping, J. A., Harrower, I. T., Murthy, M. K. (1974 a), *J. Am. Ceram. Soc. 57*, 209–212.

Topping, J. A., Fuchs, P., Murthy, M. K. (1974b), *J. Am. Ceram. Soc. 57*, 205–208.

Toratani, H., Meissner, H. E., Izumitani, T., Stokowski, S. E. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 95/96*, 701–708.

Tran, T., Brungs, M. P. (1980), *Phys. Chem. Glasses 21*, 178–183.

Trap, H. L., Stevels, J. M. (1959), *Glastech. Ber. 32 K* (No. 4), 51–52.

Trap, H. L., Stevels, J. M. (1960a), *Phys. Chem. Glasses 1*, 107–118.

Trap, H. L., Stevels, J. M. (1960b), *Phys. Chem. Glasses 1*, 181–188.

Trojer, F., Geyer, D. (1972), *Glastechn. Ber. 45*, 545–581.

Ubbelohde, A. R. (1965), *Melting and Crystal Structure*. Oxford: Clarendon Press, p. 325.

Uhlmann, D. R., Kolbeck, A. G. (1976), *Phys. Chem. Glasses 17*, 146–158.

Uhlmann, D. R. (1977), *J. Non-Cryst. Solids 25*, 42–85.

Uhlmann, D. R. (1982), *J. Non-Cryst. Solids 49*, 439–560.

Uhlmann, D. R. (1983), *J. Am. Ceram. Soc. 66*, 95–100.

Uhlmann, D. R., Yinnon, H. (1983), in: *Glass Science and Technology*, Vol. I: *Glass-Forming Systems*: Uhlmann, D. R., Kreidl, N. J. (Eds.). London: Academic Press, pp. 1–48.

Uhlmann, D. R. (1985), in: *Glass … Current Issues*: Wright, A. F., Dupuy, J. (Eds.). Dordrecht: Martinus Nijhoff, pp. 1–20.

Uhlmann, D. R., Hays, J. F., Turnbull, D. (1967), *Phys. Chem. Glasses 8*, 1–10.

Uhlmann, D. R., Shaw, R. R. (1969), *J. Non-Cryst. Solids 1*, 347–360.

Uhlmann, D. R., Yinnon, H. (1983), in: *Glass Science and Technology*, Vol. 1: *Glass-Forming Systems*. Uhlmann, D. R., Kreidl, N. J. (Eds.). London: Academic Press, pp. 1–45.

Vail, J. G. (1952), *Soluble Silicates*, Vol. 1 and Vol. 2, ACS Monograph Series. New York: Reinhold.

Van Uitert, L., Bonner, W., Grodkiewicz, W. (1971), *Mat. Res. Bull. 6*, 283–291, 513–517.

Van Wazer, J. R. (1958), *Phosphorus and Its Compounds*, Vol. I. New York: Interscience, p. 954.

Varshneya, A. K. (1987), *J. Chem. Phys. 87*, 2986–2989.

Vergano, P. J., Uhlmann, D. R. (1970a), *Phys. Chem. Glasses 11*, 30–38.

Vergano, P. J., Uhlmann, D. R. (1970b), *Phys. Chem. Glasses 11*, 39–45.

Verweij, H., Buster, J. H. J. (1979), *J. Non-Cryst. Solids 34*, 81–99.

Villa, M., Scagliotti, M., Chiodelli, G. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 94*, 101–121.

Vogel, W., Bürger, H., Müller, B., Zerge, G., Müller, W., Forkel, K. (1974a), *Silikattechn. 25*, 205.

Vogel, W., Bürger, H., Folger, F., Oehrling, R., Winterstein, G., Ratzenberger, H.-G. (1974b), *Silikattechn. 25*, 206–207.

Vogel, W., Bürger, H., Müller, B., Zerge, G., Forkel, K., Winterstein, W., Boxberger, A. (1974c), *Silikattechn. 25*, 207–208.

Vogel, W., Bürger, H., Müller, B., Winterstein, G., Jackel, W. (1974d), *Silikattechn. 25*, 209.

Vogel, W. (1985), *Chemistry of Glasses*. Columbus, OH: *Am. Ceram. Soc.*, p. 325.

Volf, M. B. (1961), *Technical Glasses*. London: Pitman, p. 465.

Vuillard, G. E. (1954), *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 802–807.

Vuillard, G. E. (1955), *C. R. Hebd. Seanc. Acad. Sci. Paris 241*, 1126–1128.

Vuillard, G. E. (1957), *Ann. Chim. (Paris) 2*, 233–297.

Wagner, C. (1975), *Metall. Trans. 6 B*, 405–409.

Wagstaff, F. E., Brown, S. E., Cutler, I. B. (1964), *Phys. Chem. Glasses 5*, 76–81.

Warren, B. E. (1941), *J. Am. Ceram. Soc. 24*, 256–261.

Westman, A. E. R., Crowther, J. (1954), *J. Am. Ceram. Soc. 37*, 420–427.

Westman, A. E. R., Gartaganis, P. A. (1957), *J. Am. Ceram. Soc. 40*, 293–299.

Westman, A. E. R. (1960), in: *Modern Aspects of the Vitreous State*, Vol. I: Mackenzie, J. D. (Ed.). London: Butterworths, 63–91.

Wichard, G., Day, D. E. (1984), *J. Non-Cryst. Solids 66*, 477–487.

Wilder, J. A. (1980), *J. Non-Cryst. Solids 38–39*, 879–849. ?

Wilder, J. A., Day, D., Bunker, B. C. (1983), *Glastech. Ber. 56 K* (No. 2), 845–849.

Winter, A. (1955), *Verres Réfract. 9*, 147–156.

Wong, J. (1970), *Ph. D. Thesis*, Purdue University.

Worrall, A. J. (1968), *Infrared Phys. 8*, 49–58.

Wozniak, I., James, P. F. (1984), *Glass Technol. 25*, 98–104.

Wright, A. C., Yarker, C. A., Johnson, P. A. V., Sinclair, R. N. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 76*, 333–350.

Wright, A. C. (1988), *J. Non-Cryst. Solids 106*, 1–16.

Wright, A. C. (1984), *Phil. Mag. B 50*, L 23–L 28.

Wright, A. C., Leadbetter, A. J. (1976), *Phys. Chem. Glasses 17*, 122–145.

Wright, A. C. (1989), *Int. Congr. Glass, XVth, Leningrad*, p. 30–64.

Yasui, I., Hasegawa, H., Imaoka, M. (1983a), *Phys. Chem. Glasses 24*, 65–71.

Yasui, I., Hasegawa, H., Imaoka, M. (1983b), *Phys. Chem. Glasses 24*, 72–78.

Yin, C. D., Morikawa, H., Marumo, F., Gohshi, Y., Bai, Y. Z., Fukushima, S. (1984), *J. Non-Cryst. Solids 69*, 97–103.

Yun, Y. H., Bray, P. J. (1978), *J. Non-Cryst. Solids 27*, 363–380.

Zachariasen, W. H. (1932), *J. Am. Ceram. Soc. 54*, 3841–3851.

## 一般阅读资料

Elliott, S. R. (1983), *Physics of Amorphous Materials*. London: Longman.

Kreidl, N. J. (1983), "Inorganic Glass-Forming Systems", in: *Glass Science and Technology* Vol. 1: *Glass-Forming Systems:* Uhlmann, F. R., Kreidl, N. J. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 105–299.

Pye, L. D., Frechette, V. D., Kreidl, N. J. (Eds.) (1970), *Borate Glasses*. New York: Plenum.

Rawson, H. (1967), *Inorganic Glass-Forming Systems*, New York: Academic Press.

Scholze, H. (1988), *Glas – Natur, Struktur und Eigenschaften*. 3rd ed. Heidelberg: Springer.

Sosman, R. B. (1955), *Phases of Silica*. New Brunswick: Rutgers Univ. Press.

Wong, J., Angell, C. A. (1976), *Glass Structure by Spectroscopy*. New York: Marcel Dekker.

Zallen, R. (1983), *The Physics of Amorphous Solids*. New York: Wiley-Interscience.

Zarzycki, J. (1982), *Les verres et l'état vitreux*. Paris: Masson

Zarzycki, J. (1991), *Glasses and the Vitreous State*. Cambridge: Cambridge Univ. Press.

# 6 离子注入玻璃的光学和磁学性质

**Robert A. Weeks**

Department of Materials Science and Engineering, Vanderbilt University, Nasbville, TN, U. S. A.

(唐永兴 译 侯立松 校)

## 目录



## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $A$ | 吸收系数 |
| $B_2$ | 能带 |

$c$　光速

$C$　掺杂因子

E,E'　能量中心

$\overline{E}_i$　光子的电场

$F$　局部场的校正

$f$　粒子的体积分数

$g$　g-张量

$h$　普朗克常量

$H$　磁场强度

$I$　强度

$k$　吸收率

$K$　衰减系数

$K_{abs}$　吸收衰减系数

$k_B$　玻尔兹曼常量

$K_{scat}$　散射衰减系数

$m$　小于 5 的整数

$M$　磁化强度

$n$　复折射率

n　中子

$n_0$　折射率的实部

$n_2$　非线性折射率

$N_i$　第 I 个离子的浓度

$R$　粒子半径

$S$　自旋

$T$　绝对温度

$V$　粒子体积

$\alpha$　吸收系数

$\varepsilon$　电子相互作用

$\varepsilon_0$　真空介电常数

$\lambda$　光子波长

$\mu$　核相互作用

$\nu$　谱仪频率

$\chi$　极化率

$\chi^{(i)}$　极化率展开式的第 i 项

$\omega$　光子频率

CEMS　转换电子穆斯堡尔谱

EMR　电子共振

| | |
|---|---|
| EPR | 电子顺磁共振 |
| FMR | 铁磁共振 |
| FWHM | 半峰高宽度 |
| NBOH | 非桥氧 |
| POR | 过氧基 |
| TEM | 透射电子显微术 |

· p. 334 ·

## 6.1 引　　言

自有首批关于玻璃的"文章"发表以来，氧化物玻璃的光学性质一直引起人们的广泛兴趣。最原始的"文章"是4000多年前以楔形文字发表的粘土小片(Oppenhein 等,1970)，这些玻璃科学家的目标是制备具有特殊颜色的玻璃。1986年Robert H. Brill 报道了他们实验室制备的玻璃确实具有与原始报告中所描述的相同颜色。

直到大约1900年以前，氧化物玻璃的性质一直是玻璃科学家和生产者首要关注的问题。此后，氧化物玻璃成为固体材料领域的一个分支——非晶态材料。这一领域中的材料有金属、半导体、硫族化合物、卤素化合物和有机化合物等。随着通讯技术的发展，氧化物玻璃的研究在其中成为一个关键的部分。从通讯技术的发展来看，对光子与能量(0.1—10eV)的相互作用和宽带隙玻璃的研究日渐重要。

对光子技术来说，宽带隙玻璃的首要性质是电磁敏感性，许多材料的磁化率比电极化率弱，通过测试技术分辨这些性质是可能的。大多数宽带隙玻璃电极化率的一阶项比高阶项大许多数量级。过去因为光子源强度不足，所以不能测试高阶项。随着激光技术的发展和光子源强度的提高，已经能够测试电极化率的高阶项。具有大大提高的二阶和三阶电极化率玻璃的开发，已引起人们浓厚的兴趣。

对于光学技术而言，开发具有高的一阶磁化率和低的一阶电极化率玻璃材料，也是重要的。

测试电极化率和磁极化率的技术有Raman光谱、红外光谱、可见光谱、真空紫外光谱、电子顺磁共振(EPR)和核磁共振(NMR)。这些技术也用于测试受探测光子辐射诱发的电子激发对时间的依赖关系。飞秒($10^{-15}$)脉冲激光可以探测在几个原子振动周期内所发生的能量变化过程。通过入射光子注入在玻璃中的能量，在存储能量的区域内会发生能量再分布，这个再分布过程反过来也影响到光子的注入过程。例如，能量再分布可以通过放射另一个光子或提高材料中原子振动能级的形式发生，也可能二种过程同时发生，也可能涉及其它过程如局部原子结构的破坏。

· p. 335 ·

电磁感应与玻璃的电子能态变化有关，这些能态取决于玻璃中的原子及其结构。一阶感应性质包含了这些能态的信息。大部分有关宽带隙玻璃的文献中所报道的电子能态都是通过测试其一阶感应性质而得到的。1976年Wong和Angell主编的《玻璃结构和光谱》一书是对许多玻璃中电子能态的最重要综述之一。自此以后，一系列的专题评论涉及到他们书中的某些论题。1990年Griscom发表了一篇关于氧化物玻璃电子顺磁共振谱的出色综述。

过去几年中，采用离子扩散到玻璃表面区域的技术(Vogel 等,1989)和通过扩散进行离子交换的技术(Brow 等,1990)，改变玻璃的光学性质(改性)。另一种改性技术是离子注入，将离子注入玻璃有许多不同动机。通过发展如光波导和激光器等实用装置，可以研究这一效应的基本物理和化学问题，增强玻璃的抗裂强度和抗腐蚀性。离子注入到玻璃中不会破坏其固有的结构排列，所以衬底对注入离子的有序化影响是极小的。玻璃中不存在由

离子注入诱导的从晶态到非晶态的转变。注入离子和衬底离子之间的相互作用不是那种热力学或化学平衡中的相互作用，因此，这种在非平衡态条件下所形成的离子注入材料的原子和化学结构是科学家主要的兴趣所在。

离子注入方法研究离子浓度的控制，衬底中注入离子的深度，不同能量时注入离子的浓度分布，连续注入时离子的混合，注入离子的几何构型，控制衬底温度引起注入离子和衬底离子之间以及注入离子之间发生的化学反应，外加电场和磁场以及温度梯度对上述参数的影响。

衬底的化学组成是另一个强烈影响注入结果的因素。因为玻璃的化学组成变化范围大，所以一般采用成分相对简单的玻璃进行离子注入研究，以便减少注入离子与衬底离子之间相互作用的种类。玻璃形成材料的化学组成和种类繁多，注入离子的种类几乎覆盖了整个周期表，提供了大量的实验结果，目前任何理论框架尚不能包括和解释所有这些实验结果。因此，许多的研究指向潜在的应用，受到经验的引导。

离子注入到某些宽带隙的晶体中，在注入的区域会产生一个非晶层。例如，McHargue等(1989)发现在单晶 $Al_2O_3$(蓝宝石)上可产生一非晶层。因为这些非晶层所具有的光学和磁学性质在电子学和光学器件中可能会有应用价值，也引起人们的兴趣。在某些材料中，离子注入改变了表面的机械性质和化学性质，改善了其应用价值。蓝宝石的表面性质(White 等，1989)也这样得以改善。我们希望通过表面层的离子注入得到更多能应用于光学器件的材料，改善光学性质(如减少透镜的反射率)，提高对于腐蚀气体的抗腐蚀性(例如准分子激光器的窗口)，增加机械硬度(例如用于红外器件的硫族玻璃窗口)。我们希望有许多材料通过离子注入形成光波导并应用于集成电路中(Townsend，1987a)、形成二阶谐波传感器(Osterberg，1989)、激光器(Townsend，1987b；Friborg 和 Smith，1987)，由贵金属和其它金属中电子运动决定其转换时间的光开关(Hache 等，1989)或梯度折射率光学元件。对于离子注入玻璃和晶体衬底上形成的非晶层而言，以上仅仅是它们潜在应用的一部分。

• p. 336 •

离子注入技术能制备的玻璃态材料有金属合金(见第 15 卷第 6 章)，半导体以及大量的有机和无机化合物。但是，已经进行离子注入实验的玻璃种类是很有限的。本文将阐述的这些进行离子注入实验的无机玻璃态材料具有>2eV 的宽带隙，只是离子注入材料的一个分支，数量很少。

本评述的要点如下：

i. 离子注入玻璃的光学性质。在材料的带隙内和从带隙能量到红外振动键范围内，包括玻璃对电磁辐射的一阶、二阶、三阶感应率。

ii. 注入离子和离子注入后衬底的磁性质。

iii. 在绝缘的晶体衬底上由离子注入形成的非晶层的光学和磁学性质。

iv. 注入材料的结构。

v. 本评述所涉及的大多数玻璃是宽带隙材料。

本评述不是全面系统的，它既不是详细引述也不是教科书，没有包括全部有关离子注入的论文。文献的选择是有特色的，当然，作者有一定的偏爱也在所难免。选择了我们认为较好的实验结果和将来可能有应用前景的结果。文献清楚地说明仅有几个实验室在努

力开展这方面的工作，这些实验室中的几个主要科学家的名字在文献中被频繁引用，他们是：M. Antonini，G. W. Arnold，P. Mazzoldi，A. Perez，P. D. Townsend 以及他们的合作者。本文中也将经常引用他们的工作。

## 6.2 宽带隙材料中注入离子的分布

### 6.2.1 原子碰撞和离子化过程

在金属和半导体中注入+1 和+2 价的离子不会像绝缘体材料(即宽带隙材料)那样出现衬底带电问题。在金属和半导体中衬底接地将提供一条途径，通过这条途径电荷可以转移到衬底材料中去补偿随离子注入带入的电荷。宽带隙材料在室温时，电阻率可高达$>10^{18}\Omega\cdot cm^{-1}$，补偿电荷的来源和补偿过程都是不明了的。在评述离子注入过程之前，我们先简要讨论当离子注入到宽带隙材料中时，有关电荷积累现象的几个方面。

• p. 337 •

用带电粒子辐照绝缘材料，材料中的电荷常引起静电释放。另一种结果是导致电场的增大，排斥电荷的进一步注入。当存在康普敦(Compton)电子的俘获点时，用 $\gamma$-射线辐照一些绝缘材料将产生有害的放电，主要在 $\gamma$-射线光子方向散射，材料中 $\gamma$-射线光子在大气温度下是稳定的(Gross，1964；Hilczer 和 Malecki，1986；Weeks 等，1977)。当材料中离子具备足够的移动能力在注入电荷产生的电场中进行再分布时，上述效应有可能得到改善。离子的再分布减弱了由附加的注入电荷产生的电场。辐照粒子产生的电场有可能通过注入相反的电荷补偿。如果辐射粒子带正电，则注入电子补偿。如果材料与电子源相连通，并且注入的势垒很小加之被注入电荷的迁移率不是太小，辐照产生的附加电荷可能被补偿。当绝缘材料注入正电荷粒子时，随着材料种类的不同，以上二个过程可能都很活跃。

在一定成分范围内绝缘体玻璃的注入也可能不产生静电放射。一些已被进行离子注入的玻璃有：二氧化硅玻璃、碱金属硅酸盐玻璃(Arnold 和 Mazzoldi，1987)和氟锆酸盐玻璃(ZBLAN)(见第三章；Mazzoldi，1990)。在常温注入时，所有这些玻璃在室温下的电阻率$>10^{12}\Omega\cdot cm^{-1}$。一般地，用于研究的样品是约 1 毫米厚的圆片或者某一尺寸约为 1mm 的平行六面体。样品安装在接地金属支架上，因此这个支架提供了补偿注入正电荷的电子源。Zuhr 和 Weeks(1988)发现，当电流强度$>20\mu A\cdot cm^{-2}$时，安放在接地金属支架上的 0.2cm 厚的石英玻璃片可以诱导二个平面间的放电。这个电流强度比 Whichard(1989)实验中石英玻璃片的注入粒子流强度大一个数量极。实验中使用的粒子束强度在论文中经常是不发表的。考虑到电荷效应存在的问题，在对绝缘材料注入时实验工作者应报道实验条件、平均和瞬间的粒子束强度、样品的安放以及接地回路。

对于能量高于几个 keV 的离子，碰撞靶后起始的能量损耗主要是通过衬底材料中电子的激发(Biersack，1987)。由于能量的损失和与衬底的弹性碰撞。注入的粒子降低了速度，衬底中离子吸收注入粒子的剩余能量(Biersack，1987)。弹性碰撞使衬底离子发生位移导致衬底的无序。或者把玻璃衬底中已经存在的无序状态改变成另一种不同的无序状态(Wittels 和 Sherill，1954)。在注入离子能量损耗的最后部分，宽带隙材料中的注入离子改变其电荷态，并且与衬底离子反应形成注入相(Perez 等，1987)。

· p. 338 ·

### 6.2.2 注入离子的分布

从衬底和注入离子散射出的探测离子计算固体材料中注入离子分布的实验和理论基础在许多论文和书中都有详尽的介绍(见第15卷第6章)。在Biersack(1987)写的《绝缘体的离子束改性》一书中,引用了许多相关的文献,并且提供了许多材料中离子的表格。基于TRIM模型的计算方法(Biersack和Eckstein,1984),给出了注入离子的分布,投影到离子束矢量上的平均射程大致是高斯分布。离子注入到平面上将产生如图6-1所示的离子分布(Whichard,1989)。玻璃材料中不会发生隧道效应(Kelly,1987)。如果注入离子的质量比衬底离子大,并且具有几个keV的能量,发现有衬底离子或原子从衬底中溅射出来(Kelly,1987;Wang等,1987)。因此,衬底材料和注入离子存在损耗问题。有些情况下,因溅射而产生的材料损耗对注入离子的分布有重要影响,并且随着离子注入到衬底表面的深度面变化。

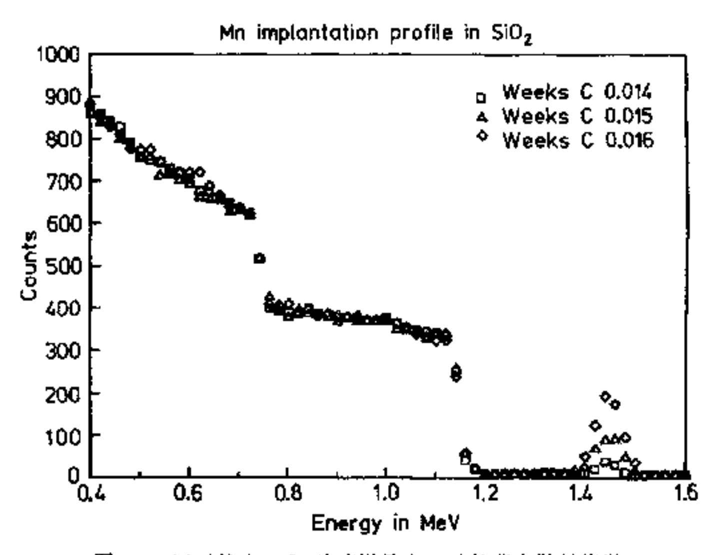



图 6-1 $Mn^+$注入$SiO_2$玻璃样品中$He^+$的背向散射能谱

· p. 339 ·

注入离子的射程由离子能量和衬底密度决定。对于同一种离子能量而言,低密度衬底的离子注入射程高于高密度衬底。注入一种大于衬底离子质量的离子会产生如图6-1所示的背向散射谱(Wichard,1989)。离子分布随着注入离子到入射表面的距离的变化是可以计算的。例如TRIM-17计算方法。图6-2展示了当以恒定能量注入时,许多原子质量大于Si的离子注入到硅酸盐玻璃中所观察到的典型离子分布。

$H^+$,$He^+$,$O^+$,$Ar^+$,$Kr^+$,$Xe^+$离子注入的电子相互作用能与核相互作用能分配情况见表6-1(Arnold,1973)。由表可见。对于250keV的总能量,由原子核相互作用损耗的能量部分随着原子质量的增大而增大。虽然能量的相对比例会随着注入能量的变化而变化,表中所给的比例代表本文将要讨论的绝大多数实验中采用的离子能量。

据我们所知,有二篇论文描述了恒定能量注入时离子分布不是高斯分布。Arnold和Borders(1977)在Ag离子注入碱金属硅酸盐玻璃的实验中,发现Ag离子有二种模式混合的离子分布。在对$SiO_2$玻璃注入Cu离子时,注入剂量为$10^{16}$离子/$cm^2$,离子能量为

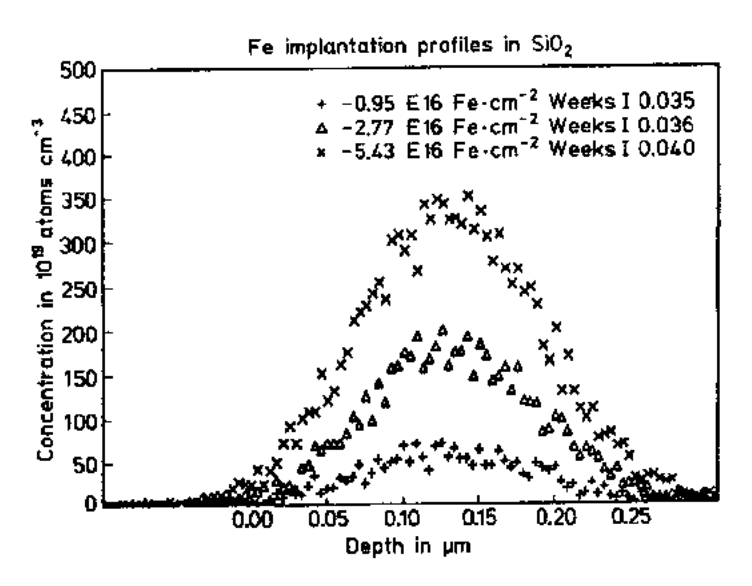



图 6-2 注入 $SiO_2$ 玻璃样品中的 Fe 浓度随注入深度的分布曲线。注入离子能量为 160keV，电流为 $4\mu A/cm^2$。离子背向散射数据用于计算注入离子的分布

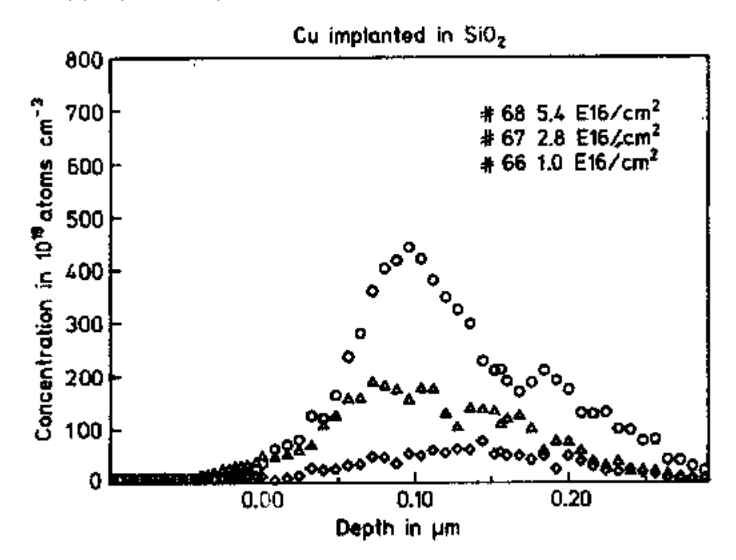



图 6-3 注入 $SiO_2$ 玻璃样品中的 Cu 浓度随注入深度的分布曲线。注入离子能量为 160keV，电流为 $4\mu A/cm^2$。采用 TRIM 方法计算注入离子的分布

**表 6-1 加速能量为 250keV 时，不同离子的电子($\varepsilon$)相互作用和核($\mu$)相互作用所占的份额**

| 离子 | $\mu$(keV) | $\varepsilon$(keV) |
|---|---|---|
| $H^+$ | 0.6 | 249.4 |
| $He^+$ | 6.5 | 243.5 |
| $O^+$ | 67.6 | 182.4 |
| $Ar^+$ | 158.4 | 91.6 |
| $Kr^+$ | 208.3 | 41.7 |
| $Xe^+$ | 221.7 | 28.3 |

160keV 时，也观察到离子的两模式混合分布(Whichard，1989)。三种注入剂量的离子分布如图 6-3 所示(Magruder 等，1989)。二种模式混合的离子分布是在注入时衬底温度范围在 100—673K 情况下发现的(Magruder，1989)。

• p. 340 •

除以上提及的特例之外，当某种离子的注入能量恒定时，产生高斯分布，分布峰由注入离子在被注入材料中的投射射程决定。当离子以多于两种能量注入时，分布接近于一个阶跃函数；选

择二种相差较大的能量时,会产生两条易分辨的高斯分布。加速器能产生能量>1MeV 的离子,在许多材料中注入的深度可达几个微米。一个离子被注入后,另一个或一批具有相同能量的离子可以被注入形成一个薄层,薄层中注入离子与衬底离子之间和注入离子之间会发生相互作用,因此,衬底-离子-能量三者之间的可能组合是非常多的。

## 6.3 离子注入宽带隙玻璃的一阶光学性质

宽带隙玻璃的光学性质通常以玻璃材料的一阶电极化率近似表示。随着光源的相干性和强度的提高,必须考虑到材料中高阶感应项与光子之间的相互作用(见第 12 章)。一般假设宽带隙材料与能量在带隙内的光子相互作用可描述为折射率和吸收率的线性函数。对于非常高的光通量,已经证明线性关系不足以描述这种相互作用(Taylor 等,1988)。与一阶项相比,高阶项通常很小。所以,在激光光源问世前,高阶项无足轻重。

由光子-材料相互作用而产生的极化可以用材料感应率表达,这是构成材料的元素及其结构的一种性质。这种感应率可用展开式表达(Bloembergn,1965)为

$$\chi = \varepsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}\overline{E}_1 \cdot \overline{E}_2 + \chi^{(3)}\overline{E}_1 \cdot \overline{E}_2 \cdot \overline{E}_3 + \cdots) \tag{6-1}$$

$\varepsilon_0$ 是真空介电常数,$\chi^{(i)}$是展开式的第 $i$ 阶项,$E_i$ 是光子的电场。每个 $\chi$ 都是复合的,实验已发展到可以测试前三阶项(Milonni 和 Elerly,1988)。

一阶项可以用 Lotentz-Lorenz 模型写成:

$$\chi^{(1)} = F\sum_i N_i\chi_i(\omega) \tag{6-2}$$

$F$ 是局部场的校正因子,$N_i$ 是第 $i$ 种组元离子的密度(单位体积内的离子数目),$\chi_i$ 是第 $i$ 种离子的极化率。假设离子的极化率与离子的相互作用和所处的环境无关系,并且总极化率是每种离子极化率的线性组合。对于这个假设已经有人提出了质疑(Lines,1990)。Joos (1934)提出了如下表达式:

$$n^2 - 1 = 4\pi\sum_i N_i\chi_i(\omega) \tag{6-3}$$

$n$ 是复折射率,且

$$n = n_0 + ik \tag{6-4}$$

· p. 341 ·

$n_0$ 是折射率,$k$ 是吸收率。

Fröhlich(1958)提出了材料的吸收系数 $A$ 的计算公式:

$$A = 2k\omega/c \tag{6-5}$$

$\omega$ 是光子频率,$c$ 是光速。

在第 6.3.1 节,我们将讨论离子注入对某些玻璃的 $n$ 和 $k$ 的影响,随后(第 6.4 节)讨论对 $\chi^{(2)}$和 $\chi^{(3)}$的影响。

### 6.3.1 吸收光谱和折射率的虚部

#### 6.3.1.1 注入 $H^+$,$He^+$,$Ne^+$,$Ar^+$,$Kr^+$,$Xe^+$离子后玻璃的吸收光谱

图 6-4 显示了依次注入 H,Xe 和 H+Xe 离子后石英玻璃的吸收光谱随光子波长(190

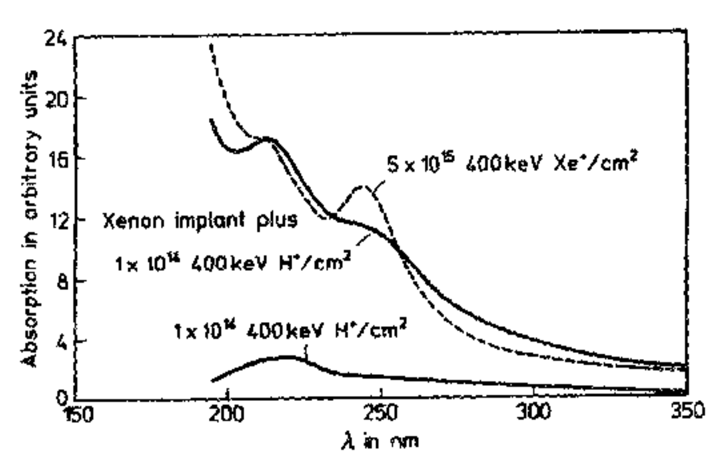



图 6-4 先注入 $5\times10^{15}$离子/$cm^2$ 能量为 400keV 的 $Xe^+$，再注入 $6\times10^{14}$离子/$cm^2$ 能量为 400keV 的 $H^+$ 的 Corning 石英玻璃 7940 样品的吸收光谱。底部曲线表示在类似玻璃样品中仅注入 $1\times10^{14}$离子/$cm^2$ 能量为 400keV 的 $H^+$样品的吸收光谱

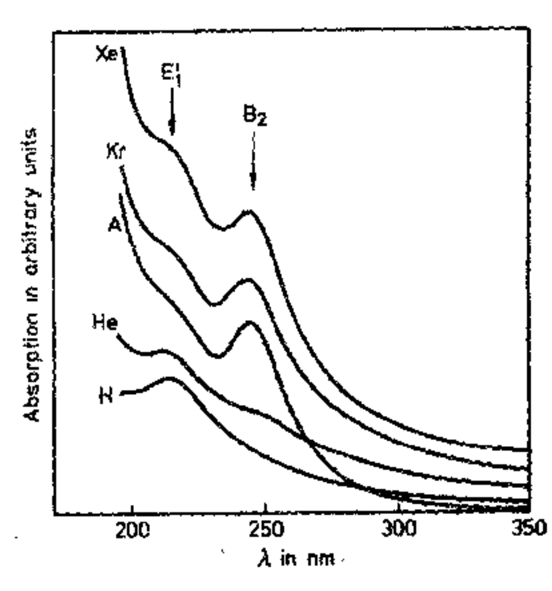



图 6-5 分别注入 H,He,Ar,Kr 和 Xe 离子后 Corning 石英玻璃 7940 样品的吸收光谱；这些注入离子的能量和注入量是不同的。图中曲线被垂直地平移开来，便于清楚地鉴别；通过把所有曲线在 350nm 处的光吸收归一化为零，可以得到各条曲线的相对吸收强度

—250nm)的变化(Arnold,1973)。图 6-5 显示了以各种能量和剂量注入不同离子(H,He,Ar,Kr 和 Xe)后石英玻璃的吸收光谱(Arnold,1973)。注入 H,He 离子后最强的吸收带在 210nm，这个带是由于 E′中心产生的(Weeks 和 Nelson,1960)。同样地，He 注入样品在 250nm 出现吸收带，随着注入离子质量的增大此吸收带更加明显，这个由 E″中心产生的吸收带定为 $B_2$ 带(Arnold,1973;Weeks 和 Nelson,1960)。

• p. 342 •

根据用不同元素的高能离子辐射的样品吸收光谱中 $B_1$ 吸收带的相对强度，推论得到 $B_2$ 带由 E″中心产生。研究注入 $O^+$离子样品的吸收光谱，对 $B_2$ 带的模型提出了疑问。某个注入离子样品的吸收光谱如图 6-6 所示(Arnold, 1973)，与图 6-5 相比，本谱中 250nm 的吸收带的相对强度比 210nm 吸收带要大得多。有人认为过氧化物离子在约 250nm 有吸收带(Friebele 等,1987;Hosono 和 Weeks,1990)。在注入 $O^+$离子的样品中，氧分子离子有可能形成。与注入石英玻璃的其它离子浓度相比，EPR 谱清楚地显示了相当高的氧分子离子浓度和非常低的 E′中心浓度(Derryberry 等,1990)。我们认为在氧离子注入的样品中，约 245nm 的吸收带是由氧分子离子引起的。Derryberry 等的论文将在第 6.5.1 节中讨论。

• p. 343 •

Antonini 等(1982)也进行了石英玻璃注入以上离子和其它离子的实验。图 6-7 显示了其中一个样品的光谱。测试的波长范围延伸到真空紫外波段达 120nm，数据表明，易于

分辨的吸收带产生在约 120nm 的带边。明显地，吸收带的种类及其产生率取决于注入的元素。对于一个具体的惰性气体，这种依赖关系说明惰性气体离子和衬底材料离子之间发

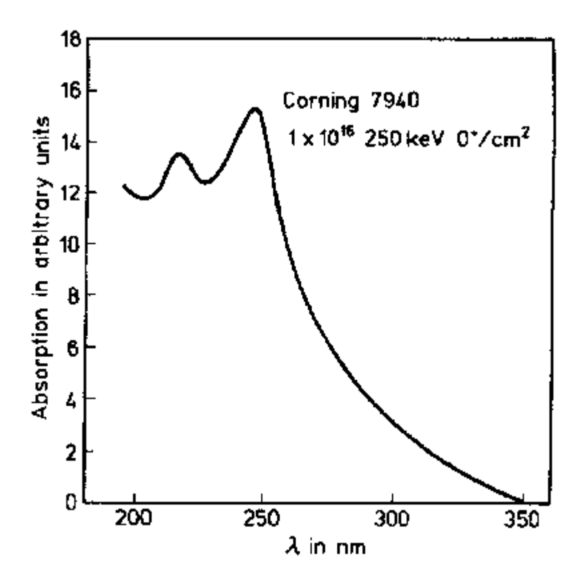



图 6-6　注入 $1\times1^{16}$离子/cm² 能量为 250keV 的 O 离子后 Corning 石英玻璃 7940 样品的吸收光谱

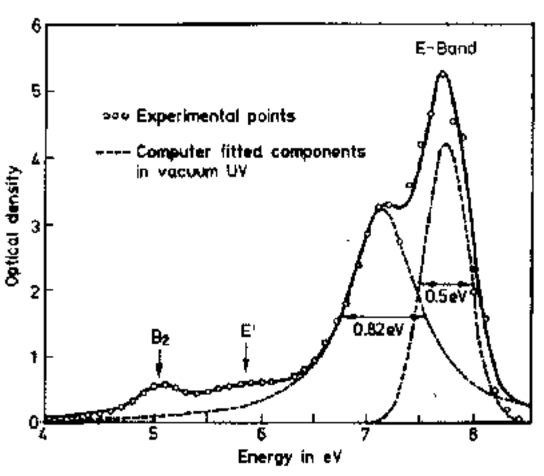
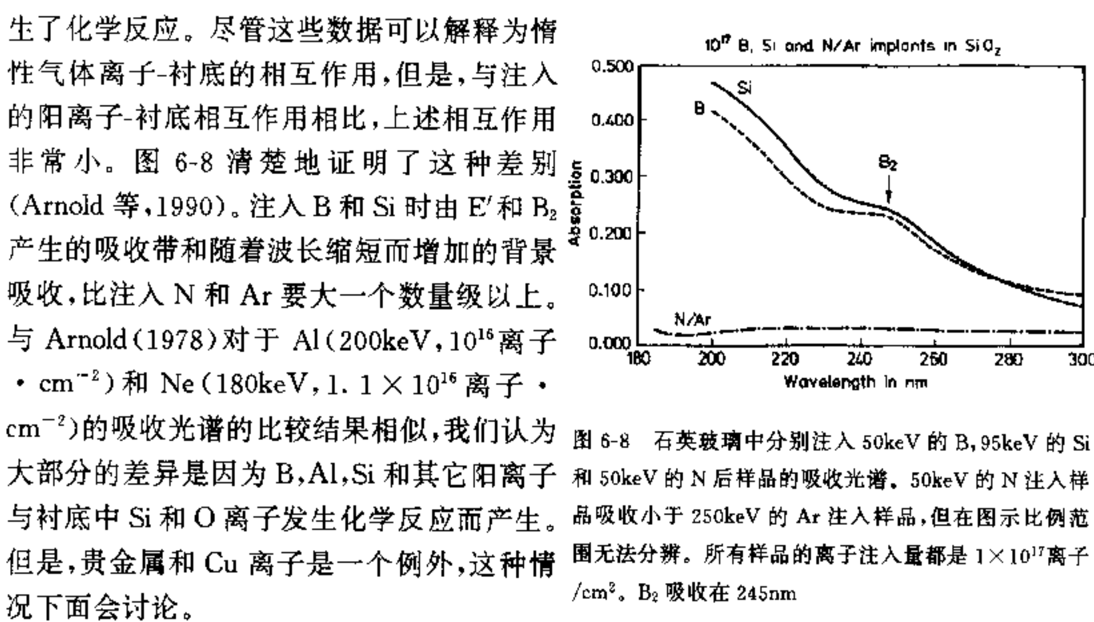



图 6-7　用 46.5MeV 的 $Ni^{+6}$离子($10^{16}$粒子/cm²)辐照后 v-$SiO_2$ 样品的吸收光谱。实线是最佳拟合曲线，虚线是计算机解析的结构曲线。波段是真空紫外(省略了低能量部分)



生了化学反应。尽管这些数据可以解释为惰性气体离子-衬底的相互作用，但是，与注入的阳离子-衬底相互作用相比，上述相互作用非常小。图 6-8 清楚地证明了这种差别(Arnold 等，1990)。注入 B 和 Si 时由 E′和 $B_2$ 产生的吸收带和随着波长缩短而增加的背景吸收，比注入 N 和 Ar 要大一个数量级以上。与 Arnold(1978)对于 Al(200keV，$10^{16}$离子·$cm^{-2}$)和 Ne(180keV，$1.1\times10^{16}$离子·$cm^{-2}$)的吸收光谱的比较结果相似，我们认为大部分的差异是因为 B，Al，Si 和其它阳离子与衬底中 Si 和 O 离子发生化学反应而产生。但是，贵金属和 Cu 离子是一个例外，这种情况下面会讨论。

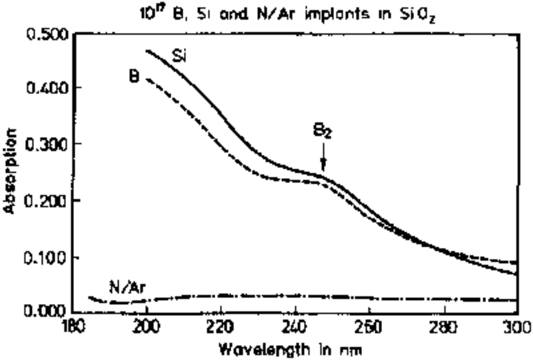



图 6-8　石英玻璃中分别注入 50keV 的 B，95keV 的 Si 和 50keV 的 N 后样品的吸收光谱。50keV 的 N 注入样品吸收小于 250keV 的 Ar 注入样品，但在图示比例范围无法分辨。所有样品的离子注入量都是 $1\times10^{17}$离子/cm²。$B_2$ 吸收在 245nm

• p. 344 •

6.3.1.2　第一过渡族元素离子

Claude Bernard 大学材料物理系的研究小组几年以来一直开展离子注入玻璃的性质研究，把 Fe 离子注入到许多不同种类的材料中(Perez，1984)，高纯度石英玻璃被选定为注入 Fe 离子的衬底。束流强度约为 $1\mu A/cm^{-2}$时，离子束能量在 100—200keV 范围内。除

了其它技术之外，转换电子 Mössbauer 谱(CEMS)、吸收光谱和电子磁共振谱(EMR)技术用于测量离子注入玻璃的某些性质(Perez 等，1983a，b，1985，1987；Griscon 等，1988)。

在他们的 CEMS 和 TEM 测试数据的基础上，以上研究者鉴定了 Fe 离子注入后的几种化学状态，发现其中相当部分被注入离子存在于各独立相中。注入样品中 Fe 的不同电荷状态和格位中的相对分数随注入量的变化和在一定离子注入量时随退火温度的变化分别列于表 6-2 和 6-3 中。$Fe^{0}$ 为胶体粒子，$Fe^{+2}$存在于二种不同的环境中，其中之一是 $Fe_3O_4$ 粒子。在注入过程中，衬底温度是 25℃，注入量为 $4-14\times10^{16}$离子·$cm^{-2}$时，这些处于不同状态离子的分数是离子注入量的函数。沉积物是晶态的粒子，尺寸 2～50nm。

**表 6-2　Fe 注入石英玻璃样品的 CEMS 谱中，谱组元相对面积的大小**

**[摘自 Perez 等的论文(1987)中表 1]**

| 成分 | 剂量(离子·$cm^{-2}$) | | |
|---|---|---|---|
| | $4\times10^{16}$ | $6\times10^{16}$ | $14\times10^{16}$ |
| $Fe^{0}$ | 13 | 20 | 2 |
| 单重线 $Fe_3O_4$ | 29 | 40 | 12 |
| $Fe^{+2}$ | 35 | 21 | 8 |
| $Fe_2^{+2}$ | 23 | 19 | 13 |
| 六重线 $Fe^{0}$ | | | 65 |

**表 6-3　Fe 注入石英玻璃样品中，不同化学态 Fe 离子的百分数。注入条件为：$4\times10^{17}$离子/$cm^2$，250keV，空气中热处理温度分别为 600 和 800 ℃**

**[摘自 Perez 等的论文(1987)中表 2]**

| 成分 | 热处理温度(℃) | |
|---|---|---|
| | 600 | 800 |
| 单重线 $Fe_3O_4$ | 10 | 13 |
| 双重线 $Fe^{+2}$ | 10 | |
| 双重线 $Fe_2O_3$ | 37 | 21 |
| 六重线 $Fe^{0}$ | 33 | |
| 六重线 $Fe_2O_3$ | 10 | 66 |

(1) Cr，Mn 和 Fe

图 6-9(Perez，1987)显示了不同注入量的条件下注入样品的吸收光谱。Mie 理论(Mie，1908)可以合理地解释光吸收的变化。此理论适用于悬浮在折射率与其不同的材料中小颗粒(尺寸≪入射光的波长)的吸收和散射。注入样品的光吸收主要由沉积在衬底中的铁和氧化铁粒子产生。注入量为 $12\times10^{16}$离子·$cm^{-2}$的样品在空气中 800℃退火热处理后，其吸收光谱包括 220，400 和 550nm 三个吸收带(图 6-9 中用箭头表示的曲线 e)，它们归因于 $Fe^{+3}$离子的电荷转移带。

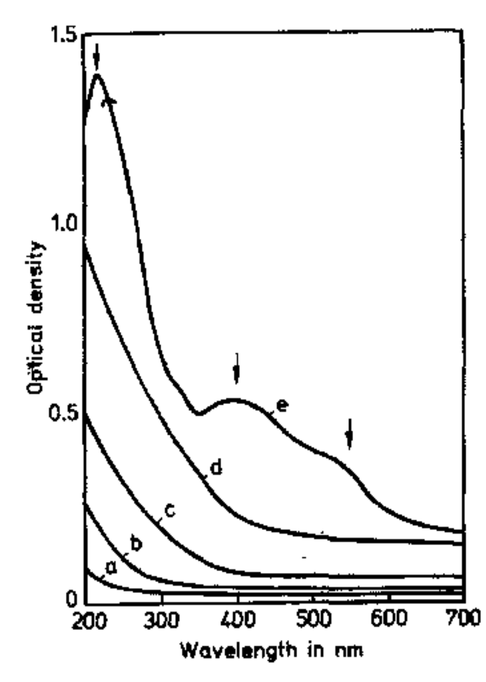



图 6-9　注入 Fe 的石英玻璃样品吸收光谱。注入量分别为：(a)$10^{16}$离子/$cm^2$；(b)$3\times10^{16}$离子/$cm^2$；(c)$6\times10^{16}$离子/$cm^2$；(d)$20\times10^{16}$离子/$cm^2$。样品在空气中 800K 热处理 20h

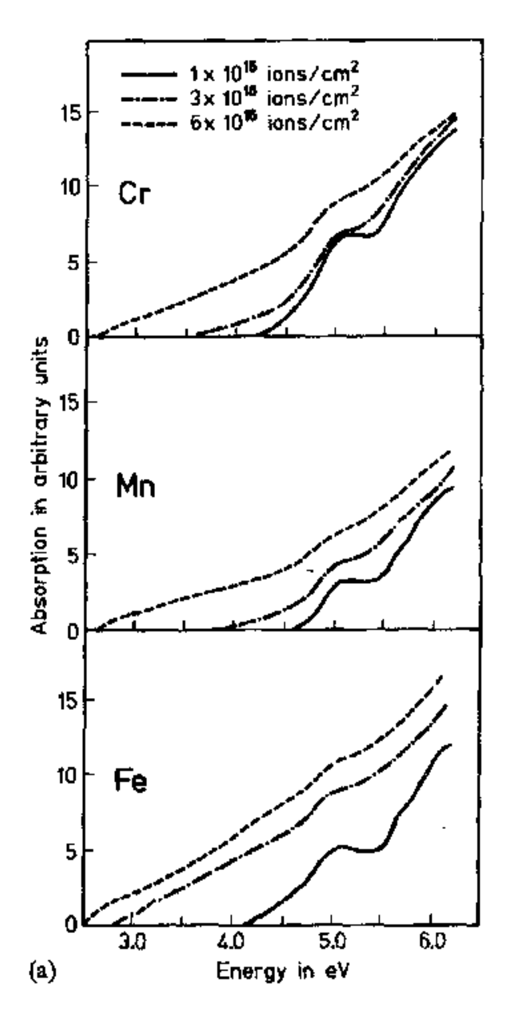
Stark 等(1987)研究了在高纯度石英玻璃中注入 Cr，Mn 和 Fe 离子样品的吸收光谱，注入过程中衬底材料的温度为 25℃，注入量为 $10^{16}-6\times10^{16}$离子·$cm^{-2}$，离子束流强度约为 4μA·$cm^{-2}$，离子束能量为 160keV。图 6-10(Stark 等，1987)是注入剂量为 $10^{16}$离子·$cm^{-2}$的三种离子注入后的吸收光谱，吸收峰在约 5 和 5.8keV，并

且有吸收峰在更高能量的带尾。他们实验中能量限制在≤6.0eV。Stark 等把这些吸收带归因于离子注入后在衬底中产生的缺陷。这些缺陷是 $B_2$ 带(Antonini 等,1982)和 E′中心(Weeks 和 Sonder,1963)。

如图 6-10(b),对于相同的注入量,吸收率随着注入离子的种类不同发生变化,注入 Fe 的样品吸收率最大,注入 Mn 的样品吸收率最小。这种随着注入离子种类而变的吸收率主要归因于 Mn 和 Fe 的氧化物粒子的不同吸收率,即不同的复折射率。

• p. 345 •

测试注入 $0.5\times10^{16}$,$2\times10^{16}$,$6\times10^{16}$离子·$cm^{-2}$Fe 离子的样品在 5.5－8eV 范围内的吸收光谱(Hosono 等,1990)。这三个样品的吸收谱都只有约 7.6eV 一个很强的吸收峰,吸收峰的强度随着注入量的增加而增大。这个吸收峰由电荷中性的 Si－Si 键的基态跃迁而产生,此键命名为 homo-键(Imai 等,1988)。homo-键的模型区别于 E″中心模型。当注入量$<3\times10^{16}$离子·$cm^{-2}$时,Cr,Mn 和 Fe 样品吸收峰的强度相同,但是 Ti 吸收峰的强度要大得多。当注入量更大时,Cr 和 Mn 的强度大致相同,比注入 Fe 样品的强度大,注入 Ti 样品的吸收强度几乎大一倍。假设注入层的厚度为 140nm,并且吸收截面是 $8\times10^{-17}cm^{-2}$,作为注入量的一个函数,Cr,Mn 和 Fe 注入样品中 Homo-键的计算浓度大致等于注入量。在 Ti 离子注入样品中,当注入离子浓度达到最大值时,Homo-键的浓度大约是注入量的 1.5 倍。



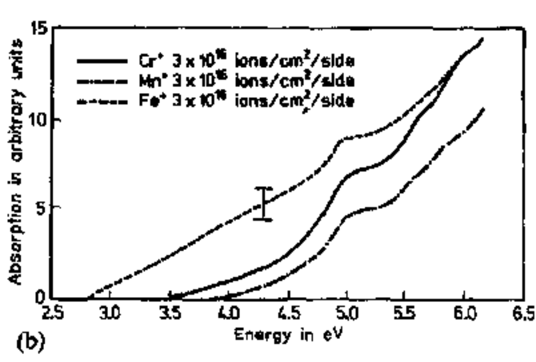




图 6-10 (a)石英玻璃中分别注入第一过渡族元素 Cr,Mn,Fe 离子后样品的吸收光谱,各种离子分别注入三种剂量;(b)石英玻璃中分别注入 Cr,Mn,Fe 后三种样品的吸收光谱比较。三种离子具有相同的注入条件:$3\times10^{16}$离子/$cm^2$,160keV,4μA/$cm^2$,衬底温度约 30℃

在 2eV(700nm)－6eV(190nm)范围内注入量更高的情况下,Cr,Mn 和 Fe 注入样品是相似的,光吸收率大致地随着光子能量(约 2－6eV)线性增加。这个随能量线性增加的现象与 Perez 等(1987)发表的结果相似,是由半径远远小于光波长的粒子引起的,即 Mie 吸收。对于半径小于入射光波长的粒子而言,包括吸收和散射的消光系数大致地都可用下式表示(Arnold 和 Borders,1977):

$$K = K_{abs} + K_{scat} \tag{6-6}$$

式中，$K_{abs}$是小粒子产生的吸收，$K_{scat}$是小粒子产生的散射，它们可分别表示为：

$$K_{abs} = -(6\pi/\lambda)f\text{Im}[(n^2 - n_0^2)/(n^2 + 2n_0^2)] \tag{6-7}$$

$$K_{scat} = (24\pi^3 VN/\lambda^4)[(n^2 - n_0^2)/(n^2 + 2n_0^2)] \tag{6-8}$$

• p. 346 •

式中，$n$ 是小粒子的复折射率，$n_0$ 是被离子注入材料折射率的实部，$V$ 是每个小粒子的体积，$\lambda$ 是入射光的波长，$N$ 是小粒子的浓度。

对于半径 $R<\lambda$ 且电导率小的粒子而言，光吸收率大致地可看作是光子能量的一个线性函数。对于 $R<20$nm 的金属粒子如 Ag，Cu，Au，吸收的最大值将出现在光子能量 $<5$eV(arnold 和 Boaders，1977)的区域。在 Cr，Mn 和 Fe 离子以能量为 200keV 量级注入的情况下，如图 6-2 典型的曲线一样，分布曲线半峰高的宽度约 140nm。因此，大多数(约 80%)粒子的半径$<70$nm。当波长$>200$nm 时，吸收和散射的计算方程式都可应用。吸收加散射光谱预计与光子能量的依赖关系介于随着光子能量的线性变化和随光子能量的四次幂方变化之间。

因为 Cr，Mn 注入样品的吸收光谱与 Fe 注入样品吸收光谱相似，并且这个 Fe 吸收谱与 Perez 等(1987)报道的吸收谱相似。因此，Cr 和 Mn 注入样品的吸收光谱的主要部分可以认为属于包含 Cr 和 Mn 的沉积物的 Mie 吸收，Cr 和 Mn 粒子的尺寸小子入射光的波长。

有趣的是，图 6-5 的光谱中虽然含有明显分开的属于 E′中心和 $B_2$ 吸收带的组分，还有一个背景的组分，它与光子能量之间大致呈线性关系。Perez 等(1987)利用 CEMS 技术已经鉴别了 Fe 注入样品中的几种电荷状态(结果归纳在表 6-2)，因此，没有特征的吸收光谱即没有容易分辨的吸收带的光谱，是令人惊讶的。Fe 离子注入量为 $6\times10^{16}$离子・$cm^{-2}$时，虽然$+3$ 价状态离子存在的分数是约 27%，但是，属于电荷转移的吸收带没有被检测到。表 6-4 给出了 Fe，Cr 和 Mn 相似的氧活性，我们认为在 Cr 和 Mn 注入样品中处于 0，+2，+3 电荷状态的离子分数与 Fe 注入样品中相似。如图 6-9，800℃热处理后，分辨出了 Fe 注入样品中属于 $Fe^{+3}$电荷转移键的吸收带。

注入 Cu 后 $SiO_2$ 玻璃的吸收光谱不同于其它过渡元素系列注入离子的吸收光谱。只有当注入量$<10^{16}$离子・$cm^{-2}$时，Cu 注入样品的吸收光谱才相似于其它离子注入样品的吸收光谱。上述注入量的情况下，在 4～6eV 范围内，由于石英玻璃缺陷状态引起的吸收带要强于由注入离子引起的吸收带，因此，Cr，Mn，Fe 和 Cu 注入样品的吸收谱是相似的。

(2) Cu

图 6-11 显示了几种注入量时 Cu 注入石英玻璃样品的吸收光谱(Magruder 等，1989)。由光谱可以分辨出几个吸收带，其中一个峰值在 2.2eV 的吸收带强度随着注入量的增加而增大。以 633nm 波长测试的折射率同样随着注入量增加。如图 6-12(Weeks 等，1989)中所示，当注入量$>10^{16}$离子・$cm^{-2}$和几种衬底温度下，作为在 2.2eV 处光吸收的函数，折射率的变化呈很规范的线性。Weeks 等(1989)把这个线性关系归因于折射率的虚部远远大于实部。

• p. 347 •

Magruder 等(1989，1991)把 2.2 和 4.2eV 范围的吸收带分别归因于 $Cu^0$的球形颗粒

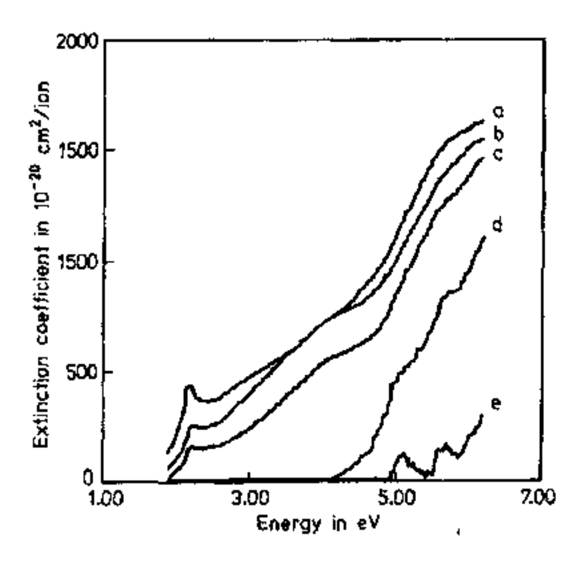



图 6-11 石英玻璃中注入 Cu 离子后的吸收光谱。(a)$6\times10^{16}$离子/cm²；(b)$3\times10^{16}$离子/cm²；(c)$1\times10^{16}$离子/cm²；(d)$0.5\times10^{16}$离子/cm²；(e)$0.3\times10^{16}$离子/cm²(160keV，4μA/cm²，～30℃)

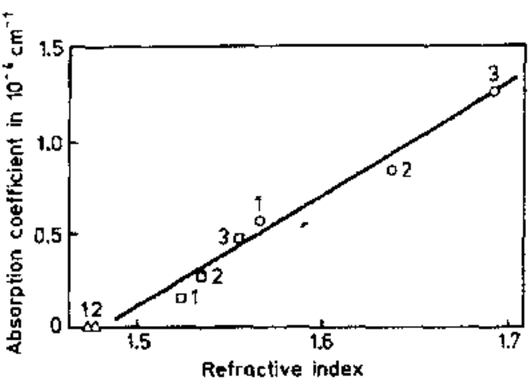



图 6-12 光吸收系数随折射率的变化。基于图 6-6 的吸收光谱，光吸收系数由第一个吸收带(2.2eV)测量得到；折射率测量波长是 1.9eV(633nm)，用椭偏仪测量。图中数字和符号的意义如下：△——$1\times10^{16}$离子/cm²，□——$3\times10^{16}$离子/cm²，○——$6\times10^{16}$离子/cm²，1——衬底温度约 100K，2——衬底温度 300K，3——衬底温度约 700K

和长短轴之比为约 2 的扁长椭球状粒子。4.2eV 带是由直径为几个 nm 到 10nm 的 Cu 的胶体球产生。计算结果显示(Arnold 和 Border，1977)，对于半径 R＞10nm 的 Ag 粒子来说，吸收带向低能量移动。在注入量为 $3\times10^{16}$离子·cm$^{-2}$时，Cu 注入样品的吸收光谱中，在低注入量($10^{16}$离子·cm$^{-2}$)样品吸收光谱中发现的处于约 4.2eV 的肩峰向低能量移动。Ag 粒子的计算光谱显现，当粒子半径 R＞25nm 时，吸收带将分裂成二个峰，一个峰位置与半径＜14nm 粒子产生的吸收峰相同；另一个峰位置随粒子半径的增大向长波长位移，而且其半峰高宽度也随之增大。根据图 6-3 所示 Cu 的双模式分布，当注入量＞$10^{16}$离子·cm$^{-2}$时，R＞200nm 的 Cu 粒子肯定是很少的。基于 4.2eV 肩峰位移进行估算，大多数球形 Cu 粒子的半径＜50nm。

引起吸收带分裂的胶体粒子的另一个性质是粒子形状偏离于球状(Trotter 等，1982)。所以 Magruder 等(1989)发现的 2.2eV 吸收带是由椭球状粒子产生的。这个椭球体长短轴的比例约为 2。

石英玻璃中 $Cu^{+1}$的光吸收发生在约 5.2eV(Parke 和 Webb，1972)。注入 Cu 的石英玻璃样品的吸收光谱在约 5.2eV 有一个吸收肩峰。Weeks 等(1989)研究发现，在 Cu 注入样品的 EPR 谱中，没有发现属于 $Cu^{+2}$的光谱成分。因此，可以认为在注入 Cu 的石英玻璃中，Cu 大部分的电荷状态是 $Cu^0$ 和 $Cu^+$，这二种离子含量可能高达 99％。

• p. 348 •

在注入 Cu 的商品硼硅酸盐和铝硅酸盐玻璃样品中，Weeks 等(1989)利用 EPR 技术没有探测到属于 $Cu^{+2}$的光谱成分。他们还指出，在 2.2eV 和约 4eV 范围都没有光吸收带。结论是：在这些玻璃中，Cu 处于＋1 价态。他们认为，在＞4eV 时，Cu 的光吸收是不可能被

检测出的，因为样品的背景吸收非常强。

上面我们指出，注入离子和衬底离子之间的化学反应直接决定注入离子的吸收光谱，并且如我们下面将要讨论到的那样决定衬底结构中缺陷的顺磁态。Magruder 等(1989)从注入阳离子和衬底 Si 阳离子对于氧的相对活性讨论了上述反应。表 6-4 给出了氧化物中氧的相对活性。从表中我们可以看到，Ti 比 Si 具有较高的和 O 结合生成自由能。因此预计，被置换的氧离子将与注入的 Ti 离子反应形成氧化物，并且这种反应将产生高浓度的 E′中心、E″中心和与氧相关的低浓度顺磁中心，如过氧分子离子。Cu 和 O 之间反应的生成自由能最小，所以 Si 和 O 之间的反应占支配地位。结果，与 Ti 注入玻璃相比，E′和 E″中心的浓度较低，而与氧相关的中心浓度较高。预计在 Cr，Mn 和 Fe 注入样品中，上述几种中心的浓度介于 Ti 和 Cu 注入样品之间。

**表 6-4 氧化物的 Gibbs 生成自由能($G^*$)(kcal/mol，每摩尔氧，298K)**

| 已还原的氧化物 | $G^*$ | 已氧化的氧化物 | $G^*$ |
|---|---|---|---|
| a-$SiO_2$ | −189.9 | | |
| TiO | −233.8 | $TiO_2$ | −212.4 |
| MnO | −173.5 | $Fe_2O_3$ | −118.3 |
| $Cr_2O_3$ | −168.8 | $MnO_2$ | −111.3 |
| FeO | −117.3 | $CrO_3$ | −80.6 |
| $Cu_2O$ | −35.5 | CuO | −61.7 |

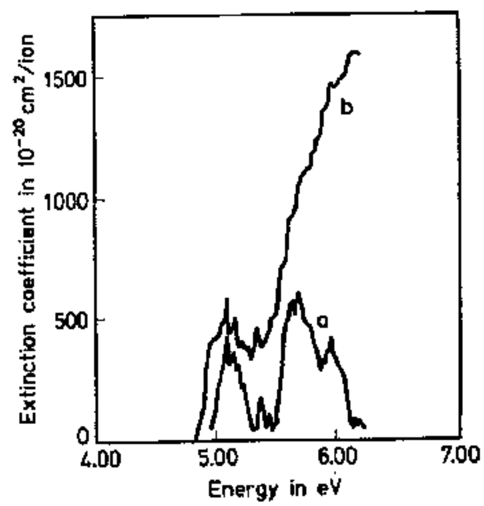



图 6-13 Ti 注入样品的吸收光谱，a. 1×10$^{15}$离子/cm$^2$；b. 3×10$^{15}$离子/cm$^2$

注入 Ag 和 Au 的锂铝酸盐玻璃的吸收光谱将在第 6.3.3.1 节介绍，在注入过程中以及有些样品在热处理后，也有胶状粒子形成。

(3) Ti

Ti 注入石英玻璃的光吸收报道很少。图 6-13 展示了当 Ti 的注入量<5×10$^{15}$时吸收光谱的主要来源于 $B_2$ 和 E′中心。随着注入量的增加，>5.5eV 能量时吸收几乎增加三倍，<5eV 的能量范围内吸收几乎不变。Becker 等(1990)指出，随着注入量的增加[(1−6)×10$^{16}$离子・cm$^{-2}$]，Ti 注入样品的吸收也随之增大一倍。因为 Ti 注入样品是二个面注入同样剂量的 Ti，所以如果假设吸收层的厚度等于半峰高宽度，这个分布是离子注入深度的函数，即：2×130＝260nm，注入 Ti 剂量为 6×10$^{16}$离子・cm$^{-2}$时，样品吸收的测量值 $\alpha$ 约 5×10$^3$cm$^{-1}$。

・p. 349・

Cu 和 Ti 注入样品吸收光谱的非线性性质，将在下面讨论。

#### 6.3.1.3 折射率的实部

Wittels 和 Sherill(1954)发现经中子辐射后石英玻璃密度增加 2.5%。惰性气体离子

注入时，可以忽略其与衬底离子的反应，衬底的折射率增加 $\Delta n/n$ 约为 1.5%(Bayly 和 Townsend，1973)。在 300keV 时衬底中注入 Ar 离子浓度为 $10^{16}$离子·$cm^{-2}$后，样品的折射率随着深度(与注入表面的距离)的变化如图 6-14 所示。虽然没有指明注入时衬底的温度，大致可以认为是室温。图 6-14 中有二种样品的曲线，一个样品直接测量，另一个样品经过 425℃90 分钟热处理。制备样品的技术有三种，折射率用椭偏仪测量。没有经过热处理的样品，在注入表面附近的折射率变化可能是因为表面污染和抛光产生的缺陷引起。热处理似可消除污染和缺陷。在热处理后的样品测试曲线中，距离表面约 200nm 处确实出现了一个不明显的极大值，面在约 600nm 处离子注入作用消失。在整个测试范围内热处理后样品折射率的增大幅度是 $\Delta n/n$ 约 0.005。

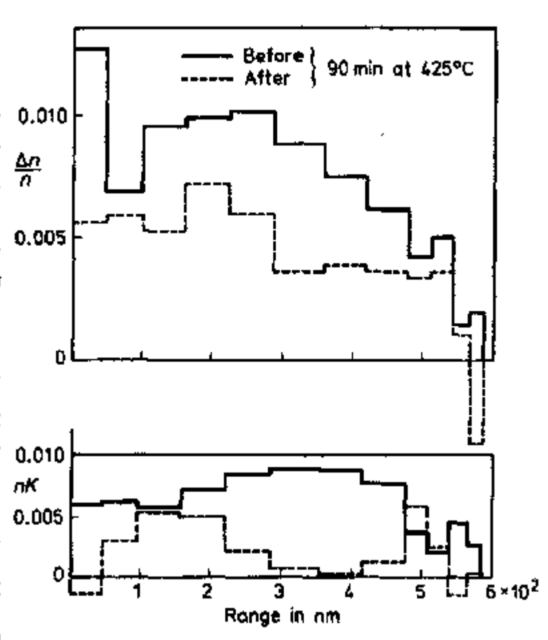



图 6-14 Ar 注入样品的折射率变化。注入条件为：1×$10^{16}$离子/$cm^2$，300keV。实线表示样品热处理(425℃，90min)前，虚线表示样品热处理后

由注入不同离子后产生的折射率变化如图 6-15(Webb 和 Townsend，1976)。我们认为图中的数据说明了衬底离子和注入离子之间发生化学反应的影响。例如，在 20keV 条件下注入浓度为 $10^{15}$离子·$cm^{-2}$的 $H^+$ 和 $B^+$ 离子，使注入样品表面增加的折射率部分相当于在同样条件下注入浓度为 $10^{16}$离子·$cm^{-2}$的 $He^+$。$H^+$的大得多的注入射程使在距离样品表面深度＞400nm 处折射率增加。图中三个样品折射率的最大变化是 $\Delta n/n$ 约 0.017。

· p. 350 ·

高能(2000keV)Bi 的注入可使折射率增加的样品深度达到约 800nm，在约 600nm 处增加最大。折射率的增大幅度略大于 $H^+$注入样品。Bi 离子和衬底离子的相互作用也可能是折射率增大的一个因素。有关 Cr，Mn 和 Fe 注入石英玻璃后引起折射率变化的数据已有报道(Whichard 等，1988)。这些数据是用椭偏术测量的，测量光波长是 633nm。数据表明，在注入量＞$10^{16}$离子·$cm^{-2}$时，折射率随着注入量的增加而增大，并且三种注入离子引起折射率上升的情况是相似的。折射率的数据是用“单层”模型计算得到的。这个模型假设整个注入层中折射率的变化是一致的。当注入量高达 6×$10^{16}$离子·$cm^{-2}$时，折射率增大约 5%。Fe 注入样品折射率增长最大(Whichard 和 Weeks，1989)。

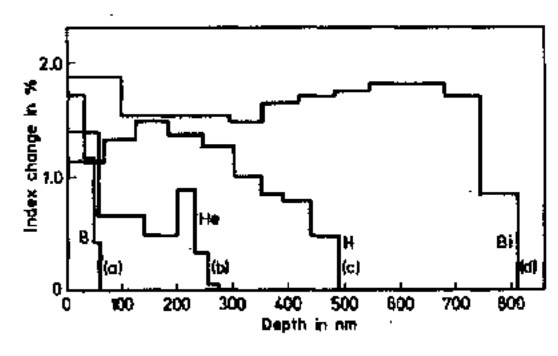



图 6-15 石英玻璃注入样品的折射率变化规律。注入条件为：(a)20keV 的 $B^+$，1×$10^{15}$离子/$cm^2$；(b)20keV 的 $He^+$，1×$10^{16}$离子/$cm^2$；(c)20keV 的 $H^+$，1×$10^{15}$离子/$cm^2$；(d)2000keV 的 $Bi^+$，1×$10^{16}$离子/$cm^2$

由重离子引起的折射率变化的一个有趣现象是：在整个离子注入深度内，折射率的差别都不大。比较注入样品中通过 TRIM 程序计算出的空穴和注入离子分布，二者的变化规律如图 6-16(Faik 等，1986)。未经热处理的样品折射率在注入离子分布的极大值位置之前几乎是不变的。热处理后，样品的折射率变化规律与空穴浓度的计算值变化一致，而不是与注入离子的分布变化一致。

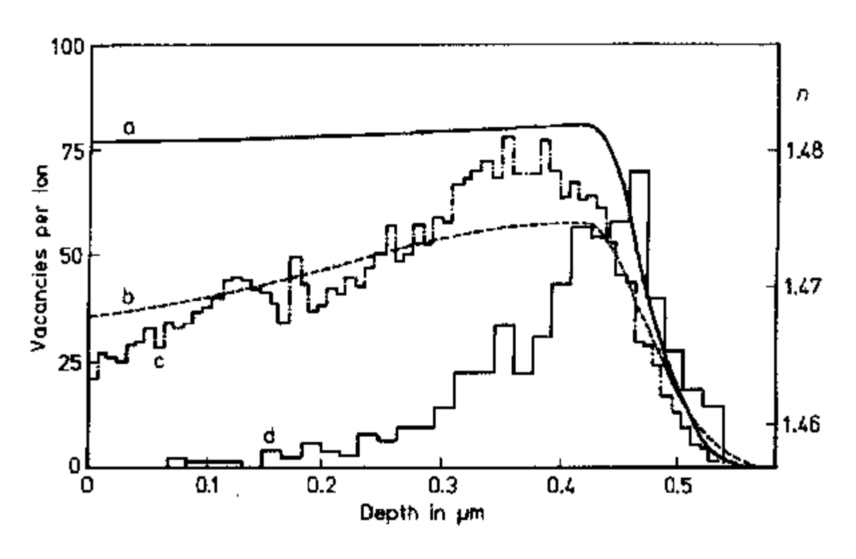



图 6-16 N⁺离子注入石英玻璃样品的折射率实验测量数据。(a)样品热处理前曲线；(b)样品 450℃热处理后曲线；(c)TRIM 计算得到的空穴分布曲线；(d)TRIM 计算得到的杂质分布曲线比较。N⁺注入条件为：$1\times10^{16}$离子/$cm^2$，0.18MeV

• p. 351 •

热处理温度 450℃足以除去绝大多数材料中固有缺陷的顺磁电子状态(Perez 等，1983b)，但不足以除去由于离子注入引起的化学无序。在 180keV 能量下，当注入量达到 $10^{16}$离子 • $cm^{-2}$时，计算和实验结果表明，所有衬底离子将至少被置换一次。Weeks 和 Sonder(1963)以及 Stevens 等(1958)的实验结果表明：当注入的中子量足以置换全部硅离子至少一次时，材料内部固有顺磁态的浓度开始降低。当注入的中子量从 $3\times10^{19}$增加到 $10^{21}$离子 • $cm^{-2}$时，固有顺磁态的浓度几乎降低一半。注入量$>10^{14}$离子 • $cm^{-2}$时，大多数的衬底离子至少被置换一次。因此，对于至今所讨论的注入量，我们认为通过测试固有顺磁态而得到的空穴浓度低于在中子辐射中所发现的最大浓度值。由离子产生的空穴浓度超过离子浓度时，要解释清楚 TRIM 计算每个离子产生的空穴是困难的。也许可以认为，热处理后折射率和每个离子产生的空穴数量之间的一致性是偶然的巧合。

在第 6.5.1 节我们将评述 Hosono 和 Weeks(1990b)的实验数据，数据显示：E′中心(即单电荷的空穴)在注入样品的表面附近浓度较高，过氧自由基中心(即隙间氧)在注入离子分布峰值处的浓度较高。因此，缺陷的分布对于不同的缺陷类型是不一样的。

6.3.1.4 红外光谱

测试离子注入对 $SiO_2$ 振动带影响的难题之一是：厚的衬底材料及其表面上的非常薄层的主要成分都是 $SiO_2$。常用的技术是测量注入样品的反射率。如果注入层厚度$<300$nm 且测试波长$>5\mu m$，利用该技术能测试到样品厚度小于注入层厚度的 10 倍(Magruder

等，1990a)。用这个方法要进行吸收(或反射)带相对强度的定量测试是困难的，但是能较准确地测试吸收带的峰值位置。

在我们有关的文献评论中，因注入离子-衬底离子振动带而产生的吸收带尚未探测到，所报道的效应是由于离子注入前 $SiO_2$ 吸收带的变化(Arnold 和 Borders，1977；Arnold，1978，1980，1981)。这些变化归因于离子注入后 $SiO_2$ 结构发生了变化。

### 6.3.2 碱金属硅酸盐玻璃

碱金属硅酸盐玻璃成分范围广，具有很多实际用途。在玻璃中加入其它元素成分可使玻璃具有特殊的性质。注入离子影响玻璃性质。在大多数关于离子注入对玻璃性质影响的研究中，都选择了三组分(碱金属-硅-氧)玻璃。报道这些玻璃性质的大量文献，为解释因离子注入而产生的各种效应提供了优越的基础。

#### 6.3.2.1 惰性气体离子

注入 Xe 过程中，在 $Li_2O \cdot SiO_2$(Arnold 和 Peercy，1980)和 $Na_2O \cdot nSiO_2$(Bach，1975)玻璃的注入层中分别发现 Li 和 Na 逐渐减少。在 $Li_2O \cdot SiO_2$ 样品中，Arnold 和 Peercy (1980)发现已经存在于样品中的 H 向 Li 含量减少的区域扩散；而在 $Na_2O \cdot nSiO_2$ 样品中没有报道这种现象(Arnold，1978)。二种情况下样品中由 Xe 离子注入产生的吸收光谱都受影响。Bach(1975)发表的论文仅给出了 Xe 注入 $Li_2O \cdot SiO_2$ 玻璃样品在 500℃热处理后的吸收光谱，在 470nm 处出现一个强吸收带。但是，$SiO_2$ 玻璃中注入 Li 离子后的样品吸收带在约 500nm 有一个峰(Arnold 和 Peercy，1980)。样品热处理后，吸收带的位置向短波方向位移。在上述二种情况下样品热处理后吸收带都是由胶体 Li 粒子产生的。

• p. 352 •

我们注意到，石英玻璃和碱金属硅酸盐玻璃在约 500nm 这个区域的吸收带归因于非桥氧空穴中心(Friebele 和 Griscom，1986)。由光子、电子、质子或惰性气体粒子辐射玻璃而产生的吸收带经 300℃热处理后消失。注入 Xe 和 Li 的石英玻璃 500℃热处理后，约 500nm 的吸收带明显地增强了，说明这个吸收带不是由非桥氧空穴中心产生。稳定和强度的增加肯定与胶体 Li 粒子的形成和长大一致。

注入 Ar 离子的碱石灰玻璃镜面反射谱已有报道(Geotti-Bianchini 等，1984)。样品的成分是 73.4wt%$SiO_2$，13.6wt%$Na_2O$，6.8wt%CaO，3.8wt%MgO 和 2.4wt%的其它氧化物。光谱的测量波长范围是 300－2000nm。随着注入量的增加($2\mu A/cm^2$，5 keV)，反射率减少；注入量$\leq 5\times10^{16}$离子 • $cm^{-2}$时，700nm 处出现一个最小值，约 380nm 处不变。如果以更高离子能量注入，反射率随波长的变化更加复杂。随着注入离子能量的增大，反射率的最大值和最小值都向长波方向位移。

### 6.3.3 多组分玻璃

四元玻璃(例如碱-碱土-二氧化硅玻璃)有很多应用。因此对于用多离子注入法将这些玻璃改性有不少研究。碱-铝-硅酸盐玻璃应用很广，它们经常被选为离子注入实验研究的对象。

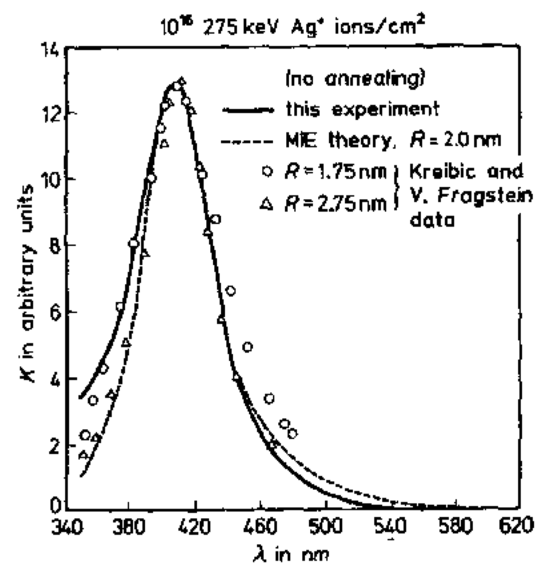



图 6-17 锂铝硅酸盐玻璃中注入 Ag 后样品的测定的消光系数 $K$ 与波长的关系和式(6-1)计算结果比较。$R$ 约 20A，掺杂因子 $C$ 约 1，$d=2.2$。Ag 注入条件为：$1\times10^{16}$离子/cm²，275keV

#### 6.3.3.1 贵金属

在 6.2 节中我们曾经指出 Ag 注入到多成分硅酸盐玻璃和 Cu 注入到石英玻璃具有相似的分布。在注入过程中、注入后、热处理过程中，Ag 离子也形成胶粒。图 6-17(Arnold 和 Border，1977)显示了在 275keV 能量时，Ag 离子注入浓度为 $10^{16}$离子·cm$^{-2}$时的样品吸收谱。Arnold(1975)以及 Arnold 和 Borders(1977)认为图 6-17 的吸收谱是由半径约 2nm 的胶状 Ag 粒子产生。吸收谱仅仅在约 410nm 有一个易分辨的吸收带。相比之下，在石英玻璃中注入 Cu 后样品的吸收光谱要复杂得多(6.3.1.2 节)。如果热处理时间相同(30min)，本图谱中的吸收带位置随着热处理温度(≤400℃)的升高向长波长位移；但是，当热处理温度>500℃时，峰值位置向短波长位移。上述峰值位移产生的原因是：随温度的升高(≤400℃)，Ag 粒子的半径从 15nm 增大到 40nm；温度达到 500℃后，Ag 粒子半径又减小到 10nm。

• p. 353 •

Arnold 和 Borders(1977)认为在注入样品中，胶状粒子是由离子束加热形成的。在 Cu 注入石英玻璃的样品中，衬底温度约为 100K 时，胶质粒子就形成了。我们认为胶粒的产生可能有其它过程。

在 $Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ 玻璃注入 Au 的样品中，样品进行热处理才有胶粒产生(Arnold 和 Borders，1976)。在 $LiNO_3$，$Al_2O_3$ 和 α-石英晶体中注入 Ag，注入过程中胶粒就开始产生了(Rahmani 和 Townsend，1989)；在这三种晶体中离子注入量$>5\times10^{16}$离子·cm$^{-2}$时，注入层都是非晶态。

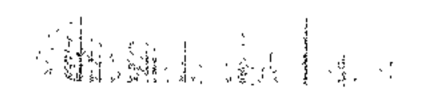
#### 6.3.3.2 卤化物玻璃

含有 Zr，Ba，Al 等和其它阳离子的卤化物玻璃作为光学纤维玻璃，在 2－10μm 波段有应用潜力(参见第 8 和 15 章)。与石英纤维相比，损耗要小 1－2 个数量级。有关离子注入多种成分的样品所产生的影响报道较少。有关卤化物玻璃离子注入的大多数研究工作来自 Mazzoldi 的实验室。

注入 Ar 的效应之一是注入层中 Zr 和 Ba 的数量相对地增加。在 350－2500nm 范围样品表面的反射率增加，在 250－2000nm 吸收率增加。发现吸收率随波长的变化受注入离子种类的影响。如：H，Ar 和 N 三者中，注入 N 使样品的吸收率增加最多；报道的数据是三种离子的注入量不同条件下得到的，因此不可能作三种离子相同注入量时的比较。

• p. 354 •





## 6.4 非线性光学性质

上面已经提到，宽带隙材料的极化可以表达为与材料相互作用的电场强度的幂级数。折射率的三阶项为

$$n = n_0 + n_2 E^3 \tag{6-9}$$

上式中，$n_0$ 是折射率的一阶项，$n_2$ 是非线性系数，$E$ 是电场强度。如入射的是光子，$E$ 则是光子场强。因此，测量 $n_2$ 的数值时入射光子的 $E$-场肯定是变化的。有一种测量技术名叫 $z$-扫描方法(Sheik-Behae 等，1990)，Beeker 等(1990)利用此方法测量注入 Ti 和 Cu 的石英玻璃。他们采用的是 Nd-YAG 倍频激光(532nm，FWNM 脉宽 100ps，脉冲重复率 76MHz，平均功率 1.8W)。二种样品在激光波长处都有强烈吸收。样品中 Ti 的注入量为 $10^{15}$，$3\times10^{15}$，$10^{16}$，$6\times10^{16}$离子·$cm^{-2}$时，在 532nm 的吸收随光子功率(mW)的变化如图 6-18(Beeker 等，1990)。此图的有趣特点是：注入量分别为 $10^{15}$，$10^{16}$和 $6\times10^{16}$离子·$cm^{-2}$时三个样品的吸收率相差不多；低注入量样品的吸收率达到饱和并随着激光功率的增加(100→1300mW)从 17%下降到 12%。在同样的功率范围内高注入量样品的吸收率不变。注入量从 $10^{16}$提高到 $6\times10^{16}$离子·$cm^{-2}$时，吸收率由 17%上升到 30%。由于注入层的厚度仅为 120nm，透过率降低 17%说明注入层吸收系数发生了很大的变化，注入层的吸收系数约为 $10^5cm^{-1}$。

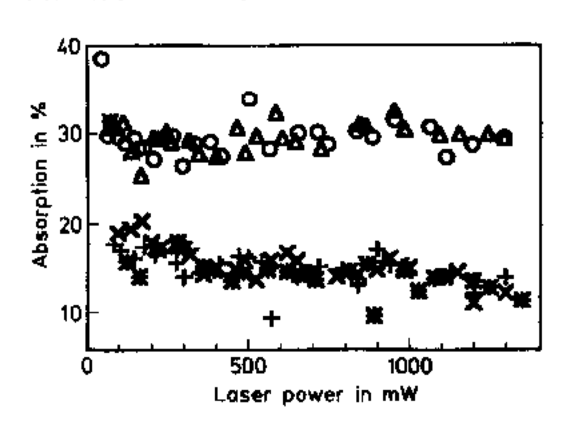



图 6-18 Ti 注入样品的吸收随入射光子功率的变化。λ=532nm，注入量为 $10^{15}$离子/$cm^2$；○=60，△=60，+=10，×=3，*=1

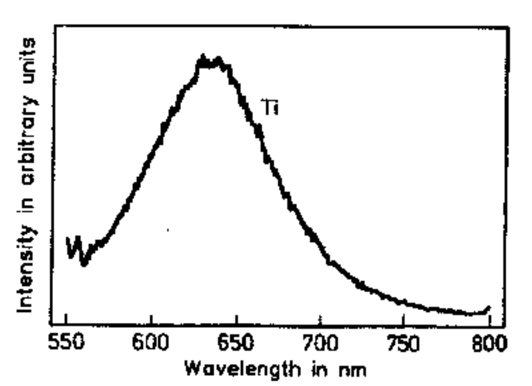



图 6-19 Ti 注入石英玻璃样品的激光荧光光谱。550nm 峰结构是激光中的杂散光引起

由波长为 532nm 的光子激发 Ti 离子注入样品的发光光谱如图 6-19(Beeker 等，1990)。Cu 离子注入样品的发光光谱与 Ti 离子注入样品相似，发光峰值波长比 Ti 样品长约 30nm。

· p. 355 ·

Ti 和 Cu 注入样品的 $z$-扫描数据如图 6-20 所示(Beeker 等，1990)。在两种样品的光谱中均列出了纯 $SiO_2$ 玻璃的 $z$-扫描谱。两种样品的光谱曲线在形状和强度方面相似，可是 Cu 样品在中心两侧的光谱结构是可以分辨开来的。Beeker 等(1990)对于这种光谱结构没有作出解释。这些数据清楚地表明，与未注入离子的纯石英样品相比，离子注入样品

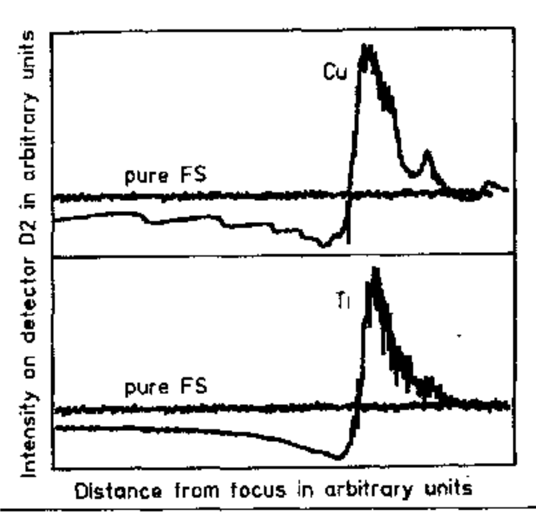



图 6-20 石英玻璃中分别注入 Ti,Cu 后样品的 z-扫描结果

具有很大的 $n_2$ 值(约 $10^{-8}M^2/W$)。

如此大的 $n_2$ 值是诱人的。如果是胶粒的原因才产生非线性折射率,那么具有如此大 $n_2$ 值的样品有可能开发成光开关,开关的时间取决于胶粒中传导电子的渡越时间。

这些非线性效应也可能不是由被注入离子的作用产生的。Tsai 等(1989)对于光纤中二次谐波的产生和缺陷的关系作了研究,发现这些缺陷就是通常在石英玻璃中观察到的缺陷,即 E′中心。Ti 和 Cu 注入样品的 z-扫描数据之间的不同确实说明非线性效应一部分与注入离子有关。

玻璃的非线性光学性质虽然不是由离子注入产生的,但是一些研究确证了它的存在。如果读者想知道哪些系统的玻璃具有非线性光学性质,这些结果会引起他们的兴趣。(Friberg 和 Smith,1987;Rose,1989;Taylor 等,1988;Vogel 等,1989;参见第 12 章)。

## 6.5 磁 态

离子注入材料的磁性状态(磁态)有二种来源(参考本丛书的第 3 卷)。第一种来源是衬底材料离子的未成对电子能态,这种电子能态通常是由于晶体的缺陷或者宽带隙玻璃的化学无序所致。这些缺陷的最低能态一般介于价带和导带之间。石英玻璃中 E′中心和过氧基中心就属于这一类缺陷。第二种来源是注入离子。一般地,注入离子的价态是+1或+2,对于某些离子而言,处于这二种价态具有未成对电子,所以产生了磁性状态,如下面将讨论的 Fe 离子。+1 或+2 价态注入离子,其部分的最终价态范围为 0→+4(+4 价态在 Fe 注入 $Al_2O_3$ 的样品中被检测到,将在 6.6 节讨论)。本节我们将首先讨论注入样品的固有缺陷态,然后再评述由注入离子产生的磁性状态。

### 6.5.1 石英玻璃衬底中的顺磁缺陷态

高能离子注入到材料中会取代衬底离子,产生隙间离子和空穴。在简单化合物(例如 $SiO_2$)或者元素材料(如 Si)的玻璃态中,隙间或空穴通常被称为“化学无序”或“缺陷”。通过注入离子给衬底增加能量的另一个结果是电子的激发。激发电子被介于价带和导带之间的能态所俘获,在某些情况下这些能态是顺磁的。因此,离子注入玻璃中所发生的置换反应和离子化过程产生的离子和缺陷,使玻璃具有顺磁性质。下面将讨论衬底缺陷的顺磁态,然后讨论注入离子的顺磁态。

· p. 356 ·

有许多技术都可以测量注入离子的磁性状态,转换电子 Mössbauer 谱(CEMS)在上面已经讨论(Perez 等,1987);另一种方法是振动磁力仪(Perez,1984)。电子顺磁(或铁磁)共振谱(EPR)尤其适用于测量少量(约 $10^{12}$自旋,$S=1/2$,线宽约 0.1mT)顺磁状态或铁

磁粒子。有关这些技术的详细描述，读者可以参阅有关教科书(Orton，1970；McMillan，1968)。

顺磁缺陷态的模型通常是由观察到的谱的"自旋哈密顿算符"拟合导出(Orton，1970)。在宽带隙玻璃中，大多数缺陷的自旋态是1/2或1。最邻近离子间的库仑场缺陷的自旋态的影响是一个二级效应。结果是，自旋能级之间共振跃迁的外部自旋调节磁场强度与自由电子的自旋能级之间共振跃迁要求的场强差别很小。固体材料中这种库仑场效应可以并入"$g$-张量"哈密顿算符。玻璃缺陷的光谱中，这个"$g$-张量"的本征值以粉末图形(McMillan，1968)奇异点的形式出现。这些奇异点提供了鉴别玻璃缺陷的一种手段，因此，大多数情况下由于离子注入玻璃中产生的缺陷可以由这些奇异点鉴别出。下面的讨论中将要看到，离子注入玻璃中一种缺陷有若干变型。石英玻璃中因化学无序(缺陷)而产生的许多电子能态已有阐述(Weeks，1956，1967；Griscom，1980；Griscom 等，1988)。已有透彻研究其精细原子结构的三种缺陷：单价氧空穴(E′中心)(Weeks 和 Nelson，1990；Griscom；1980；Weeks，1967；Arnold，1978；Arnold 等，1990；Antonini 等，1982)，中性非桥氧(NBOH中心)(Griscom，1980)，与 Si 成键的单价氧分子离子(POR)(Friebels 等，1979；Purcell 和 Weeks，1969)。经过精密热处理的极高纯度石英玻璃样品中，没有检测到这些顺磁状态。

在离子注入的石英玻璃中产生上述三种缺陷，是因为大多数情况下注入离子的能量足够使许多离子被置换。在6.3节已介绍过石英玻璃中注入不同种类离子所产生的吸收光谱。虽然6.3节引用的文献中没有报道EPR谱，但是上述三种顺磁缺陷存在于样品中。图6-21(Whichard，1989)展示了注入层中E′中心浓度与注入离子种类及注入量(≥$10^{16}$离子·$cm^{-2}$)之间的关系。如果注入量为$10^{16}$离子·$cm^{-2}$，注入 Cr 或 Fe 离子可产生最高浓度的E′中心；随着注入量的增加，E′中心浓度降低。注入 Ti 和 Mn 离子时，E′中心浓度低于注入 Cr 或 Fe 离子的样品；随着注入量的增加，E′中心的浓度在测量误差范围内基本不变。

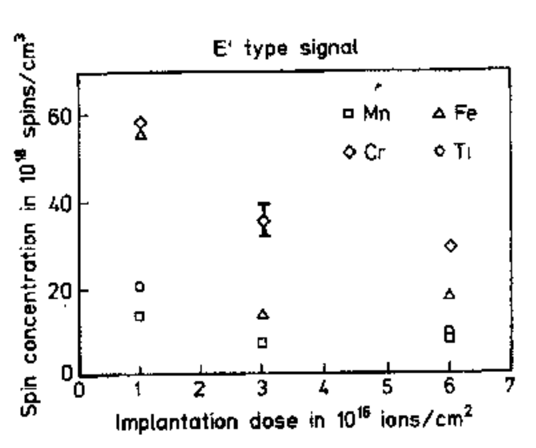


图6-21　注入层中E′中心浓度随注入量的变化。注入层的厚度设定为200nm(见图6-1)

· p. 357 ·

Whichard 指出，当注入量达到$10^{15}$离子·$cm^{-2}$时，注入层中每个衬底离子至少被置换一次。他又指出，在中子辐射产生缺陷的情况下，注入量足以使衬底中每个离子至少被置换一次时。石英玻璃或α-石英晶体中E′中心浓度随着注入量的增加而降低(Stevens，1955；Stevens 等，1958；Weeks，1965)。这种因离子注入量增加引起的浓度降低与中子辐射引起的浓度降低的原因一样(Weeks，1965)。由注入离子不同产生的差异可归因于衬底缺陷与不同离子之间发生化学反应。Magruder 等(1990b)认为注入离子与衬底离子之间不同的化学反应是因为注入离子与氧发生反应的活性不同(见表6-4)。

Hosono 等(1990)研究了在石英玻璃中注入第一过渡族元素的离子后产生的顺磁缺陷。注入量为指定的$6\times10^{16}$离子·$cm^{-2}$时，在石英玻璃中注入 Ti，Fe 和 Cu 后样品的

EPR 谱中显示了 POR 和 E′中心产生的较强部分。但是在 Cr 注入样品中，注入量同样为 $6\times10^{16}$离子·$cm^{-2}$时，仅观察到 E′中心。室温下，与注入离子功率有关的测试结果表明：注入层中存在二种截然不同的 E′中心。这二种 E′中心在 γ-射线辐射的石英玻璃中都没有观察到。当功率升高到最高功率约 200mW 时，其中一种 E′中心达到饱和，另一种 E 中心则不然。由于温度效应，吸收曲线的一阶导数形状和 $g$-因子二者之一归因于格位上具有顺磁态的 Si 与二个氧离子和一个硅离子成键。Hosono 等(1990)报道了注入 Cr，Mn 和 Fe 的样品中峰位置在约 7.5eV 的光吸收带，由于 E″中心即中性氧空穴的跃迁产生。此吸收带的强度增大与注入量增大近似呈线性关系。

Hosono 和 Weeks(1990b)测量了 Cr 注入样品中的 E′中心、POR 浓度与注入量、注入深度之间的关系。图 6-22 展示了光谱曲线随着三种注入量的变化。最低注入量($0.5\times10^{16}$离子·$cm^{-2}$)样品的光谱含有属于 POR，E′中心和 $Cr^{+3}$的光谱组元。随着注入量的增加，所有能分辨的光谱组元强度都降低。在注入量达到 $6\times10^{16}$离子·$cm^{-2}$时，没有检测出 POR 和 $Cr^{+3}$的光谱组元。图右边属于二种 E′中心的组元，可以检测出。

· p. 358 ·

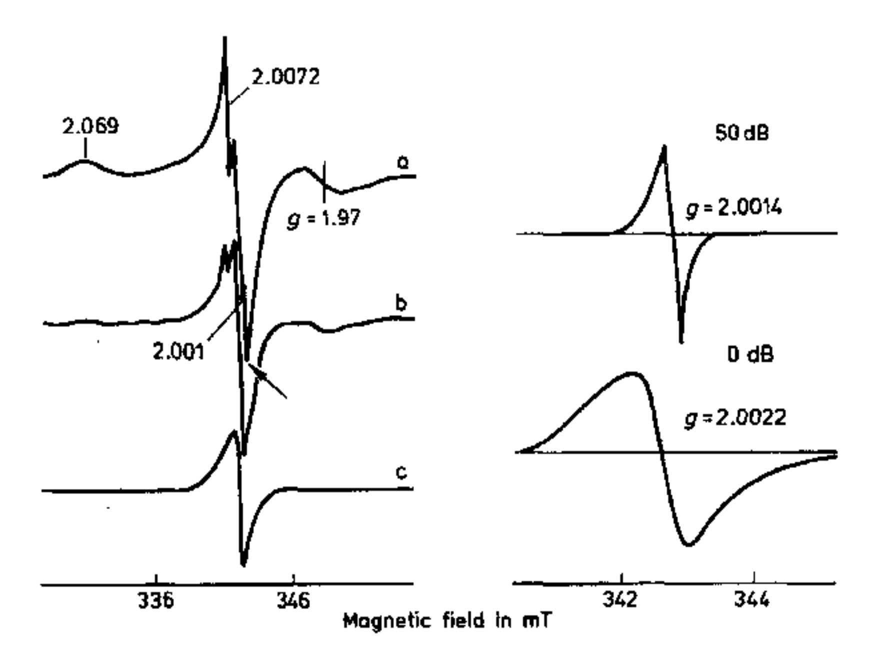



图 6-22 Cr 注入石英玻璃样品的 EPR 谱。左图是三种注入量的波谱，测试温度 110K，微波功率衰减 0dB。(a) $0.5\times10^{16}$离子/$cm^2$；(b)$3\times10^{16}$离子/$cm^2$；(c)$6\times10^{16}$离子/$cm^2$。右图是 E′中心区域的波谱，测试温度 300K，用两种功率测量。左图中细箭头表示过氧基(POR)中心的 g-因子，粗箭头表示 X 组元，X 组元放大后如右图

用稀 HF 溶液腐蚀被注入样品表面，可以除掉表层物质，增加离子注入深度。除掉表层的深度可以采用背向散射技术测量每次侵蚀处理后剩下的 Cr 离子的分布。对 POR 和 E′中心的浓度随着距离样品表面深度的变化进行测量。图 6-23(Hosono 和 Weeks，1990a)展示了这二种缺陷的谱强度随注入深度的变化。E′中心浓度在样品表面处最高，随注入深度的增加而逐渐降低；POR 浓度随着深度的增大而上升，并且随注入深度的增加出现一个极大值，这个极大值的位置与注入离子浓度的极大值位置重合。由此得到以下结论：在注入离子速度矢量方向，氧离子被优先置换。这种优先置换在注入离子的浓度分布峰处形

成了氧的积蓄，注入离子能够与积蓄的氧发生反应。

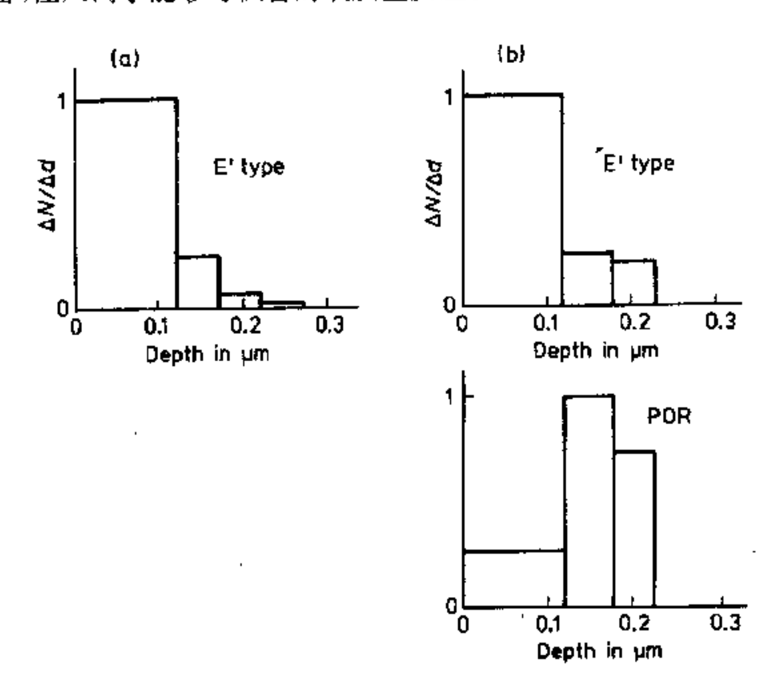



图 6-23 E′中心和过氧基(POR)中心浓度随注入深度的变化。$\Delta N$——一次腐蚀去除"中心"数目，$\Delta d$——一次腐蚀去除的材料厚度。(a)$0.5\times10^{16}$离子/$cm^2$；(b)$6\times10^{16}$离子/$cm^2$。POR 谱测试条件是功率衰减 0 dB，温度 110K；E′中心测试条件是功率衰减 40 dB，温度 300K

· p. 359 ·

### 6.5.2 注入离子的磁性质

在许多离子注入实验中，注入离子是+1 价。这种价态下，有些离子具有顺磁性；并且，如果这些离子在样品中继续保留+1 价态，它们的磁性质就有可能检测。像 6.1 节提到的那样，离子最终价态取决于注入离子和衬底离子之间的反应结果。离子可以具有几种价态，从 0 到$\pm m$，这里 $m$ 通常是小于 5 的某个整数(Perez 等，1987)。惰性气体和贵金属的最终价态多为 0。

电荷态以及与衬底离子的反应决定了注入离子的磁性质，这种磁性质同样与注入离子量、注入速度和注入时衬底的温度有关。

#### 6.5.2.1 *石英玻璃中注入氧的磁态*

对氧注入玻璃后的状态研究甚少(Arnold，1973)据我们所知，仅有一篇论文(Derryberry 等，1990)报告了关于注入玻璃后氧的磁性状态的研究。他们报道 POR 是最强的顺磁态。起始的注入量是 $0.8\times10^{16}$离子·$cm^{-2}$，随着注入量的增加，POR 浓度先是减少，但是，当注入量进一步增加时，POR 浓度也增加。E′中心的浓度随着注入量的增加而下降到一常数。这二种中心与注入量的关系如图 6-24(a)可知，E′中心的数量比 POR 小三个数量级。

E′中心光谱组元的强度随着温度下降而上升，与玻尔兹曼函数很好地吻合，即：当 $h\nu$





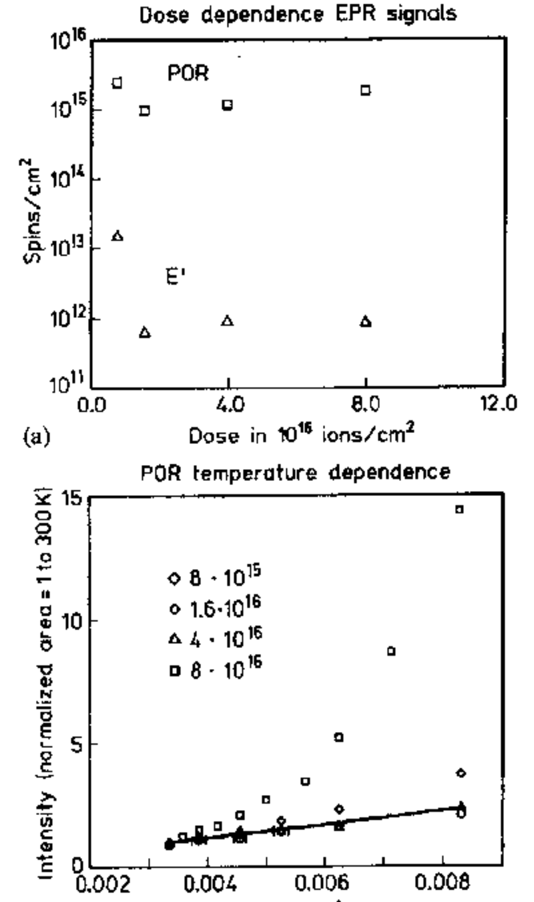



图 6-24 (a)氧注入石英玻璃样品的 EPR 谱组元(POR 和 E′中心)与注入量的关系;(b)POR 组元的温度效应

$\ll k_B T$ 时,$I \sim h\nu/k_B T$。$I$ 是组元的强度,$h$ 是普朗克常量,$\nu$ 是光频率,$k_B$ 是玻尔兹曼常量,$T$ 是绝对温度。POR 组元的强度明显地偏离玻尔兹曼函数。随着强度的下降,如图 6-24(b)(Derryberry 等,1990)所示,在最高注入量 $6 \times 10^{16}$ 离子·$cm^{-2}$时,POR 组元强度的增加比玻尔兹曼函数预期的要大得多。

· p. 360 ·

这种对温度的依赖关系可能有二个原因。一个是 POR 自旋晶格弛豫时间的分布宽。随着温度的下降,这些自旋的线宽减小,对观察到的光谱组元产生影响。另一个原因可能是簇团中 POR 之间的交换作用结果使簇团具有超顺磁性。随着温度的下降,簇团磁化的弛豫时间延长,对于光谱组元产生影响的簇团数量增加。在这种情况下光谱组元的形态也随着变化,由单边不对称形状变成对称线形。Derryberry 等(1990)没有报道谱线形状的这一变化。

#### 6.5.2.2 第一过渡族元素

自从 Sands(1955)首次发表了 $Fe^{+3}$在氧化物玻璃中的顺磁共振谱以来,通过热处理方法引入到许多玻璃样品中的第一过渡族元素的顺磁共振谱研究已有几千篇论文问世。Griscom(1990)发表了一篇卓越的综述,描述了几种氧化物玻璃中 3d,4d,5d 元素的顺磁共振谱。

当过渡族离子的浓度大约在 1mol.%以上时,磁相互作用会改变 EMR 光谱性质。这些具有磁性质的玻璃被叫做“自旋玻璃”。对这些材料所发表的研究大部分集中在金属玻璃(Moorjani 和 Coey,1980)。在 Moorjani 和 Coey 所著一书的第 5 章中,讨论了绝缘自旋玻璃的性质。在自旋玻璃中,磁性离子或磁性态的浓度高至足以使自旋-自旋相互作用(如 $S_i \cdot S_j$)成为自旋哈密顿算符中最大的能量项,并且自旋态没有平移对称性。自旋中的综合路径决定了净磁矩,缺乏对称性和自旋耦合成对产生了 spero-和 speri-磁性材料(Moorjani 和 Coey,1984)。在衬底中注入磁性离子可确保不存在平移对称。虽然离子可以形成分离相,但是在一种离子能量注入并且注入量$\geq 10^{16}$离子·$cm^{-2}$时,注入层中注入离子的浓度大于衬底离子的百分之几。即使有分离相形成,仍可以预期粒子-粒子的磁性相互作用可能导致了自旋玻璃的性质。

我们认为,当恒定能量进行离子注入并且注入量为 $10^{15}$离子·$cm^{-2}$时,衬底材料如 $SiO_2$ 中的离子浓度处于分布的最大值,为 1mol%。如果注入过渡族元素,随机分布在衬底

中的离子间磁性相互作用决定着注入离子的 EMR 谱；在大多数氧化物玻璃中注入相同能量的离子时，另一个影响注入离子 EMR 谱的因素是离子分布。对于 160keV 的离子而言，分布曲线的半峰高宽度约为 120nm。当离子注入到一个平整表面时，这些离子形成一种薄膜，这种薄膜的其它两个方向尺寸比厚度大几个数量级。

· p. 361 ·

Weeks 等(1985,1986)，Whichard 和 Weeks(1989)以及 Whichard(1989)测试了石英玻璃中注入 Ti,Cr,Mn,Fe,Cu 后的 EMR 谱。在注入 Ti,Mn 和 Fe 时，除了与离子注入而产生的顺磁缺陷态对应的波谱组元，他们把其它的波谱组元归因于注入离子的磁能态。在 Cr 注入样品中，当注入量≤$3\times10^{16}$离子 · $cm^{-2}$时发现属于 Cr 离子的波谱组元(Hosono 等,1990)；当注入量为 $6\times10^{16}$离子 · $cm^{-2}$时，不能分辨出这个波谱组元。在 Cu 注入样品的 EMR 谱中，没有检测到属于 $Cu^{+2}$的波谱组元(Magruder 等,1991)。

注入到不同玻璃中的上述每一种离子的磁性质将逐一讨论。讨论以注入离子的磁共振谱组元强度为序列，从最强的组元开始。

*Fe 离子*

图 6-25 展示了石英玻璃中注入 Fe 为 $6\times10^{16}$离子 · $cm^{-2}$时的 EPR 谱(Whichard,1989；Weeks 等,1985)。在样品注入表面对子磁场的二个方向进行检测(Arnold,1975)。当磁场与注入表面垂直时，Fe 离子波谱组元峰值向高场位移，这是因为在注入层中存在一个内部场。这个由 Fe 离子之间相互交换作用而产生的内部场，与注入平面的方向一致，并且强度随着注入量的减少而降低。当注入量<$3\times10^{16}$离子 · $cm^{-2}$时，这个内部场在 EPR 谱中消失(Whichard,1989)。当注入量达到 $6\times10^{16}$离子 · $cm^{-2}$时，内部场增强，EPR 谱组元的线宽增加。内部场强度随着温度变化，在约 200K 时达到最大值。Whichard(1989)总结了这些磁性质的产生原因是注入层中形成自旋玻璃。这些磁性质如图 6-26 所示(Whichard,1989)。

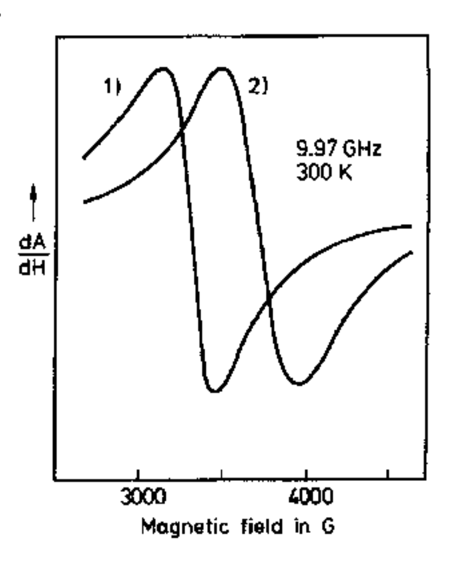



图 6-25　Fe 注入石英玻璃样品的 EPR 谱。注入条件为：$6\times10^{16}$离子/$cm^2$，4μA/$cm^2$，衬底温度 300K。(1)样品注入表面平行于实验室磁场方向；(2)样品注入表面垂直于实验室磁场方向

Whichard(1989)的实验结果表明：向磁性有序状态的转变在某一注入量范围内发生。表 6-5 列出了这种转变。当注入量从 2 单位($2\times10^{16}$离子 · $cm^{-2}$)增加到 3 单位时，谱组元的强度从 1 增强到 33(相对单位)；由于这种强度的增加程度远远大于注入量的增加量，Whichard 把这个过剩量归因于 Fe 离子有序化转变为铁磁态。尽管当注入量<$10^{16}$离子 · $cm^{-2}$时，这个状态并不是顺磁态。上述推论理由如下：如果假设组元是顺磁态的组元，那么可以预测：基于顺磁态的玻尔兹曼规律，约 300K 时仅有总离子数的 0.1%可以观测到，而不是如表 6-5 给出的实际测量值 7%。在注入量为 $6\times10^{16}$离子 · $cm^{-2}$时，有序化效应增大。表 6-5 显示了注入量增大 2 倍时，组元强度增大 5 倍。

· p. 362 ·

表 6-5　三种 Fe 注入量样品的 EPR 信号的 $g$-因子、线宽和相对强度

| 标定剂量 ($10^{16}$离子・$cm^{-2}$) | $g$-因子 | 相对强度 (任意单位) | $\Delta H$(G) | 份数[a] |
|---|---|---|---|---|
| Fe6⊥ | 1.897±0.003 | 171 | 497±8 | 340±5 |
| 6∥ | 2.130±0.004 | 168 | 258±6 | 350±5 |
| 3⊥ | 2.014±0.002 | 31 | 321±9 | 120±5 |
| 3∥ | 2.082±0.003 | 33 | 295±5 | 125±5 |
| 2⊥ | 2.070±0.003 | 1 | 315±11 | 7±5 |
| 2∥ | 2.079±0.003 | 1 | 264±30 | 7±5 |

⊥ 表示垂直方向；∥ 表示平行方向；a 表示顺磁系统中注入离子的份数。

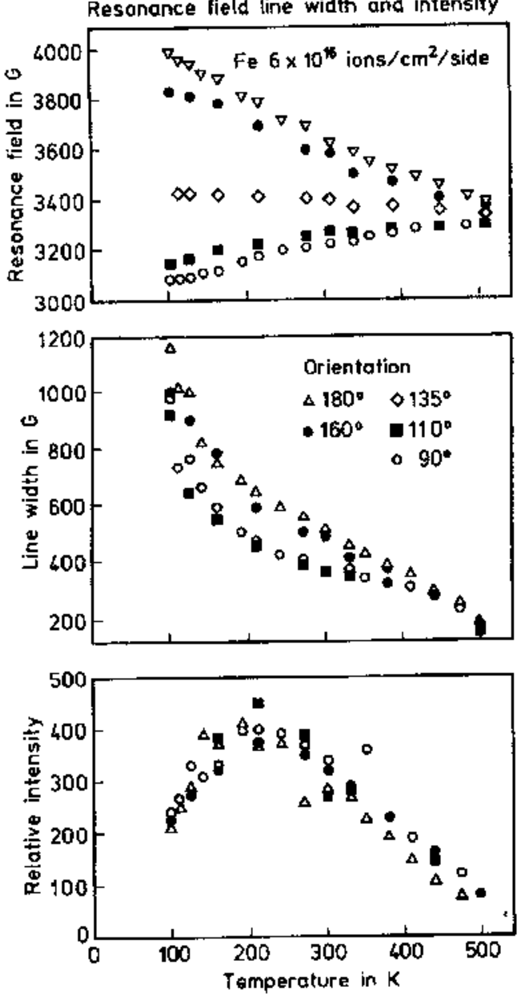



图 6-26　Fe 注入石英玻璃样品的 EPR 谱中，共振场强、线宽和 Fe 谱组元强度的温度效应。注入量 $6\times10^{16}$ 离子/$cm^2$。样品注入表面平行于实验室磁场方向(180°)，垂直于实验室磁场方向(90°)。实验数据误差由符号的尺寸表示

Weeks 等(1986)对于 Fe 注入量为 $3\times10^{16}$离子・$cm^{-2}$样品在空气中进行热处理，在 800℃保温 20 小时，发现属于 Fe 离子的强光谱组元保持不变，但其依赖温度变化的性质改变了。约 300K 时内部场的大小从约 50mT 减小到约 10mT；然后随温度降低而增大，约 5K 时也仅达到约 30mT。在同样注入但未进行热处理的样品中，当温度从 200K 降低到 5K 时，内部场强度下降 75%；经上述热处理后，强度下降仅约 15%。这些数据与表 6-3 中给出的 Fe 电荷价态的相对分数一致。

Griscom 等(1988)在 Fe 离子注入量为 0.8，1.3，$2.8\times10^{17}$离子・$cm^{-2}$样品的 EMR 谱中，同样地发现一个强的谱组元。如图 6-27 所示，随着注入量(高于 Whichard 采用的剂量)的增加，内部磁场也增加；当注入量达到 $2.8\times10^{16}$ 离子・$cm^{-2}$时，内部磁场约为 0.7T。

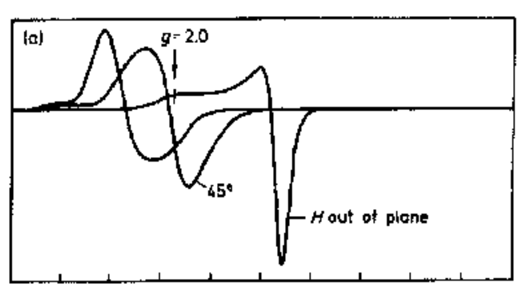
利用 Kittel's 条件研究具有平而几何构型的铁磁材料磁共振，并且假定注入样品是理想的连续薄膜(Kittel，1948)，Griscom 基于注入层中磁场与实验室应用的磁场在样品的平面内外进行共振，计算了注入层内的磁化强度 $M$。他发现室温下在外磁场强度约为 9 和 35GHz 时，光谱参数 $g$-因子与 $M$ 二者之间非常一致。

・p. 363・

注入量为 $8\times10^{16}$离子・$cm^{-2}$样品的

EMR 谱强度的温度效应如图 6-28，温度的变化范围是约 100K 到约 580K。温度效应呈现 Curie 转变的情况，$T/C$ 约 500K。Griscom(1988)也描述了 $\Delta=H_{res}$(样品平面外)$-H_0=4\pi M$，并且发现与预测的一样，$\Delta$ 值与谱强度具有相同的温度效应。

Whichard(1989)证明当注入量$<10^{16}$离子·$cm^{-2}$时，有序化的磁性相已经开始产生。基于他的数据并且采用上面给出的方程式，我们发现在注入量为 $6\times10^{16}$离子·$cm^{-2}$的 Whichard 样品中，磁化强度 $M=0.0002T$，注入量为 $8\times10^{16}$离子·$cm^{-2}$的 Griscom 等人样品中，$M$ 约 0.02T。注入量增加到 1.4 倍时，磁化强度增加到 100 倍。注入量与磁化强度的相互关系如表 6-6。



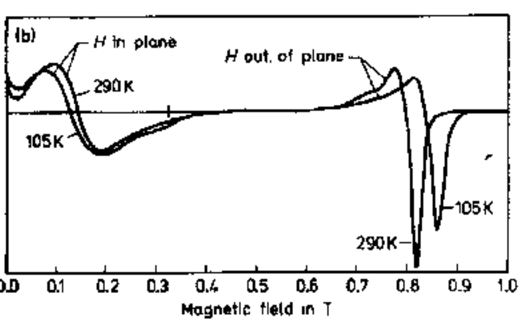




图 6-27 测试磁场与样品表面之间角度变化情况下两个平面 Fe 注入石英玻璃样品 FMR 谱的 X-带(9.2 GHz)。(a)$8\times10^{16}$离子/$cm^2$；(b)$1.3\times10^{16}$离子/$cm^2$。(a)谱在 290℃时获得，(b)谱的测试温度图中已标出

**表 6-6 Fe 注入石英玻璃中磁化强度与注入量之间的关系**

| 剂量($\times10^{17}$离子/$cm^2$) | M(T) |
|---|---|
| 0.58 | 0.0002 |
| 0.8 | 0.02 |
| 1.3 | 0.04 |
| 2.8 | 0.10 |

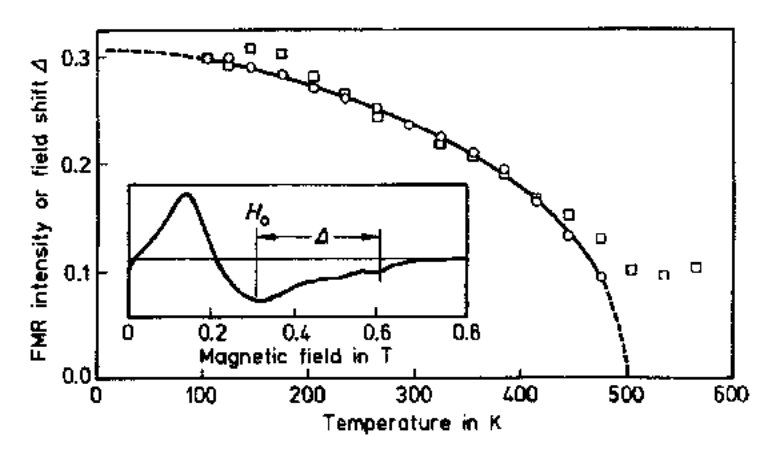



图 6-28 FMR 谱的积分强度(□)和参数 Δ(○)的温度效应(Fe 注入的石英玻璃，$8\times10^{16}$离子/$cm^2$)

· p. 364 ·

Griscom 等人的样品和 Whichard 的样品在注入时离子能量分别是约 100keV 和 160keV。与 Whichard 样品相化，Griscom 等样品表面的注入离子浓度要高得多。Whichard 样品的磁性层隐藏在样品的内部。确定以下事实是有意义的，即 Griscom 等实验样品注入后暴露在大气中是否改变了 Fe 化学态的相对分数。目前不清楚氧在 Fe 注入石英玻璃中的扩散性，它在石英玻璃中是非常小的(Schaefer，1974)。已有资料表明(Wehb 等，1976)；与非注入的石英玻璃相比，离子注入后的石英玻璃在稀 HF 中的腐蚀速度要快得多。这可

能预示注入后样品表面气孔率的增大提高了腐蚀速度。如果确定是这样，那么可以预测，氧的扩散因注入而提高，并且在注入表面附近将发生注入离子的氧化。

Mn 离子

分别注入相同剂量 $6\times10^{16}$ 离子 · $cm^{-2}$ 的 Fe，Mn，Ti，Cr 和 Cu 离子，图 6-29 (Whichard，1989)展示了对应注入离子吸收的一阶导数曲线的 EMR 谱。在 Ti，Cr 和 Cu 注入样品中，谱中展示的狭窄曲线是由 E′中心产生的。Fe 注入样品谱，接收器的增益系数太小，所以不能检测到 E′中心。当增益系数较高时才能检测 E′中心，结果如图 6-21。

· p. 365 ·

因 Mn 离子注入而产生的线宽，相对强度和 Mn 组元共振场的温度效应如图 6-30 所示(Whichard，1989)。检测不出 Mn 自旋的长程有序。当测试温度降低到约 5K 时，共振场强降低，但线宽增加。相对强度在约 80K 时出现一个最大值。这些属于 Mn 离子的磁性参数的温度效应与 Fe 离子注入的情况相似。因此，可以合理地假设：产生共振组元的那部分

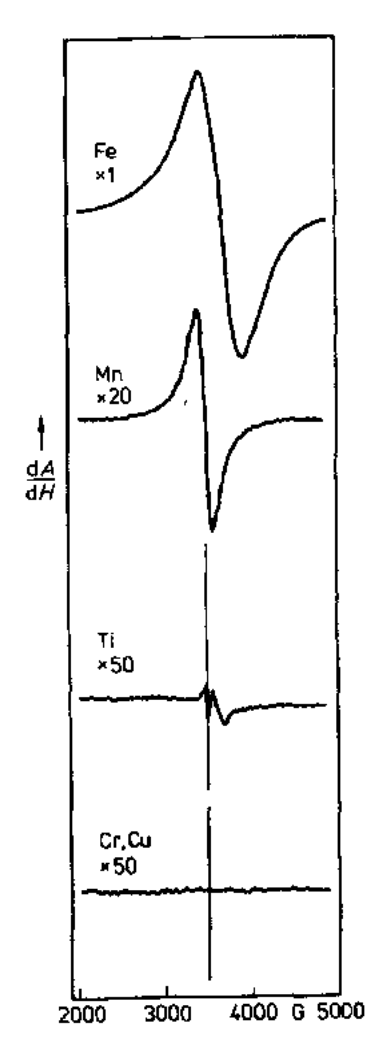



图 6-29　石英玻璃注入样品的 EPR 谱。注入条件为：$6\times10^{16}$ 离子/$cm^2$，160keV，4μA/$cm^2$，衬底温度 300K

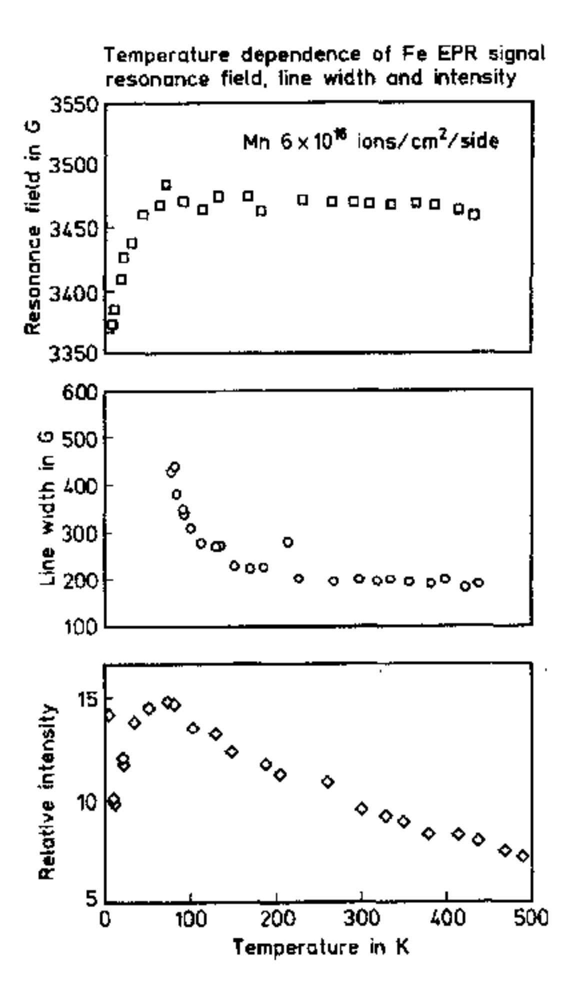



图 6-30　Mn 注入样品的 EPR 谱中，共振场强、线宽和 Mn 谱组元强度的温度效应注入条件为：$6\times10^{16}$ 离子/$cm^2$，160keV，4μA/$cm^2$，衬底温度 300K

Mn 离子的磁性质处于自旋玻璃态。

从图 6-29 我们可以明显地看到，对共振组元有贡献的 Mn 离子分数仅为 Fe 离子共振组元分数的 1/50。当 Mn 和 Fe 注入相同的衬底材料时，因为 Fe 和 Mn 的化学相似性，可以假设注入样品中后二者的化学态是相似的。基于 Perez 等(1989)关于 Fe 离子电荷价态分别为 0，+2 和 +3 所占分数的估算，如果注入同样剂量的 Mn，样品中 Mn 离子电荷价态的分数大致地与 Fe 离子相同。在 Mn 注入样品中，Whichard(1989)没有分辨出超精细结构的组元，所以 Mn 离子之间的磁相互作用明显地抑制了任何 Mn 离子的超精细结构。我们注意到，在 Mn 注入样品中，Whichard 并没有报道 $g=4.3$ 组元的探测。这似乎说明：随机分布于石英玻璃结构中的 Mn 离子至少在能产生 $g=4.3$ 晶体场的格位上还没有探测到。

• p. 366 •

表 6-7(Whichard，1989)列出的结果表明，基于顺磁假设检测到的相对强度与离子分数随注入量而发生变化的规律明显地不同。Whichard 把这个变化归因于 Mn 自旋的反铁磁有序化。指出 MnO 在 118K 有一个 Néel 转变点；而 MnO 的这种转变点在 90K，并且把相对强度在约 100K 的最大值(图 6-30)归因于这种转变的开始。

**表 6-7　三种 Mn 注入量样品的 EPR 信号的 $g$-因子、线宽和相对强度**

| 标定剂量 ($10^{16}$离子 • $cm^{-2}$) | $g$-因子 | 相对强度 (任意单位) | $\Delta H$(G) | 份数[a] |
|---|---|---|---|---|
| Mn6⊥ | 1.995±0.004 | 3.3 | 196±12 | 6.0±0.5 |
| 3∥ | 1.996±0.002 | 2.4 | 208±11 | 7.5±0.5 |
| 1⊥ | 1.998±0.003 | 1.0 | 235±23 | 9.2±0.5 |

a 表示顺磁系统中注入离子的份数。

Cr 离子

Hosono 等(1990)在 Cr 注入量为 $0.5\sim3\times10^{16}$离子 • $cm^{-2}$的样品 EPR 谱中检测到一个组元，其 $g$-因子(1.97)和线形与氧化物玻璃中的 $Cr^{+3}$一致(Landry 等，1967)。注入量 $>3\times10^{16}$离子 • $cm^{-2}$时，$Cr^{+3}$形成的谱组元消失，这个现象在图 6-22 中得到明显地证实。这个组元($g=1.97$)的强度随注入量的增加而减弱，注入量增加到 $6\times10^{16}$离子 • $cm^{-2}$时，在样品谱中检测不出此组元。

上面我们曾推论，Mn 离子的化学电荷价态分布和 Fe 离子相似，这个推论也同样适合于 Cr 离子。$Cr^{+3}$的顺磁共振谱大部分都是在硅酸盐玻璃中发现的(Arnold，1978)。如果与 Fe 的情况一样，Cr 形成氧化物的沉积物，那么不同的氧化铬相(如 CrO，$Cr_2O_3$ 和 $CrO_2$)将决定样品的磁性质和 EMR 谱。$Cr_2O_3$ 的 Néel 转变点大约在 307K(Gray，1957)。因此我们认为，Cr 注入样品中反铁磁有序化的趋势在 300K 时出现，没有属于 Cr 沉积物的 EMR 谱组元存在。Cr 胶粒的 Néel 转变点在约 475K(Arnold，1980)。与第 6.3 节讨论的一样，Cr，Mn 和 Fe 注入样品的光吸收性质与尺寸小于光波长的粒子的吸收一致。

Ti 离子

• p. 367 •

图 6-31 中，Ti 注入样品 EPR 谱中属于 $Ti^{+3}$的组元被清楚地分辨出(Whichard 和

Weeks,1990)。直到约 5K 时,谱组元强度的温度效应与玻尔兹曼函数都很好地吻合。在 300～10K 和注入量 1～6×10^16 离子·$cm^{-2}$范围内,线宽和共振场强的变化在实验误差范围内。因此,贡献于此谱组元的 $Ti^{+3}$在 300～5K 范围内是顺磁性的。表 6-8 表明:检测到的 $Ti^{+3}$离子数与注入量之间并不呈现线性关系;当注入量从<1×10^16增加到>3×10^16离子·$cm^{-2}$时,贡献于此谱组元的离子分数下降。对于 6×10^16离子·$cm^{-2}$的注入量,90%的注入离子在 EPR 谱中没有反映出。Whichard 等(1990)发现:$Ti^{+3}$离子的顺磁性分数的交换积分数值变化范围为(10～1.6)×$10^{-6}$eV。他们假设采用离子背散射技术测试得到的离子分布曲线的尾部部分就是注入离子的顺磁分数,如图 6-32(Whichard 等,1990)中的三角形标记。不管多少注入量,线宽、共振场和强度的温度效应(5～300K)表现了预期的顺磁态特性。

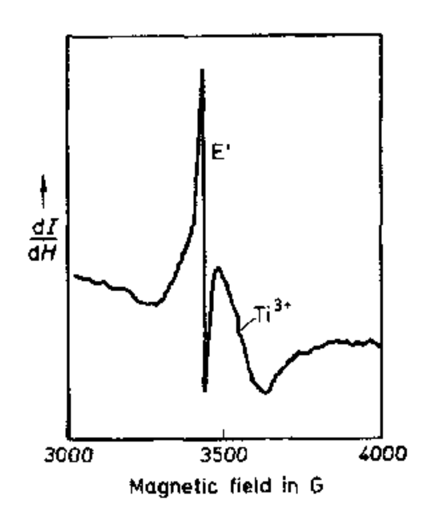



图 6-31　Ti 注入样品的 EPR 谱。注入条件为 6×10^16离子/$cm^2$,160keV,4μA/$cm^2$,衬底温度 300K

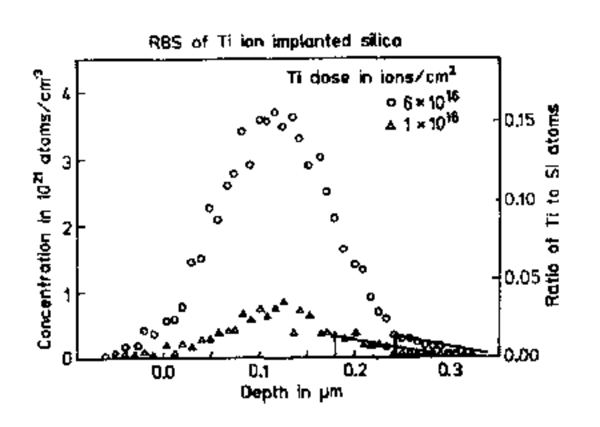



图 6-32　Ti 注入样品中背向散射随注入深度的变化。曲线尾部标出的深度>150nm 区域代表样品由 EPR 谱测量到的注入离子总量的一半,离子总量的另一半被认为集中在接近样品表面的谱尾

**表 6-8　三种 Ti 注入量样品的 EPR 信号的 g-因子、线宽和相对强度**

| 标定剂量<br>(×10^16离子·$cm^{-2}$) | g-因子 | 相对强度<br>(任意单位) | ΔH(G) |
|---|---|---|---|
| Ti6⊥ | 1.936±0.007 | 6 | 145±15 |
| 3∥ | 1.931±0.007 | 3 | 180±15 |
| 1⊥ | 1.941±0.005 | 4 | 205±15 |

虽然没有鉴定 EPR 谱中不能检测出的大部分 Ti 离子的化学态,但可以假定这些没有检测出的 Ti 离子电荷价态是+2 和+3。基于这个假设,我们认为这些 Ti 之间存在很大的交换相互作用,这个相互作用导致反铁磁性或 speri-磁性。在 Whichard(1989)实验中探测到的瞬间信号强度比顺磁组元至少强二个数量级,但是他没有报道重复性好的实验过程,都指出当样品离开 EPR 谱议和磁场超过三天以后,这种瞬间信号仍旧被检测到。

Cu离子

Cu 注入石英玻璃样品的 EMR 和 EPR 谱。仅检测到石英玻璃缺陷的谱组元。Weeks 等(1989)把 Cu 离子注入石英玻璃和另外二种 Corning 公司生产的标准硼硅酸盐与铝硅酸盐玻璃，都没有检测到属于 $Cu^{+2}$的谱组元，所以认为注入的 Cu 处于胶粒状态(即 $Cu^0$)或者 $Cu^{+1}$，并且指出，当注入量>$10^{16}$离子·$cm^{-2}$时，注入 Cu 的石英玻璃样品的吸收光谱在 5.2eV 没有能分辨的吸收带，在硅酸盐玻璃中，这个吸收带的能量(5.2eV)由 $Cu^{+1}$产生。另外二种玻璃注入样品的吸收光谱中，在能量>4eV 时吸收太强以至于不能观察到这个吸收带。Cu 注入石英玻璃样品的吸收光谱中 2～4eV 区域的吸收带是由 Cu 胶粒产生的。但是在另外二种 Cu 注入玻璃样品的吸收光谱中，不存在这些吸收带。由此可以得到结论如下：这二种玻璃的注入样品中，大部分 Cu 的化学电荷价态是+1。

· p. 368 ·

## 6.6 晶体衬底注入离子产生玻璃

α-石英是一种二氧化硅晶体，对其进行中子辐照可以使晶体向玻璃态转变，这种玻璃的密度比熔融法制备的石英玻璃高 2.5%(Lines 和 Arnold，1960；Primak 等，1955)。注入惰性气体离子后，石英玻璃的折射率增加～2%。这种折射率的增大由密度的增加引起，发生在注入层内原子的置换反应改变了熔融石英玻璃的结构，从而使玻璃的密度增加。除了结构改变导致密度增加之外，辐照导致缺陷光吸收带和顺磁态的产生。

在一定条件下进行离子注入，宽带隙晶体中发生向非晶态的转变。这些晶体如 $Al_2O_3$(McHargue 等，1990a，b)，SiC(McHargue 等，1990c)，$Si_3N_4$(Arnold 和 Borders，1976)，$CaTiO_3$(White 等，1988)，$KTaO_3$(Arnold 和 Borders，1976)以及许多自然界中存在的硅酸盐(Wang 等，1990)。

Townsend 等(1990)在 $Al_2O_3$ 晶体中注入第四族元素，制备了光波导材料。注入第四族元素产生非晶态层，与周期表中其它族的元素相比，注入时衬底温度和注入量的要求低，注入量低<10%；衬底温度 300K 即可。而其它族元素注入时温度要求约 80K(McHargue 等，1985)。图 6-33(Townsend 等，1990)研究了 $Al_2O_3$ 中注入 C 离子浓度为 $5\times10^{16}$离子·$cm^{-2}$时的折射率变化。实验数据表明：$Al_2O_3$ 晶体的 Z 表面注入离子时，折射率的下

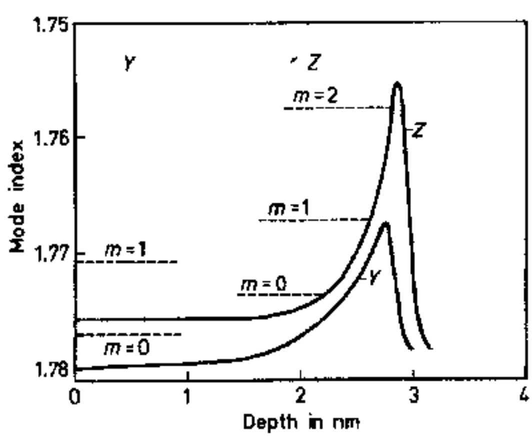



图 6-33 波导折射率随注入深度的变化。C 离子注入条件为：$5\times10^{16}$离子/$cm^2$，6MeV

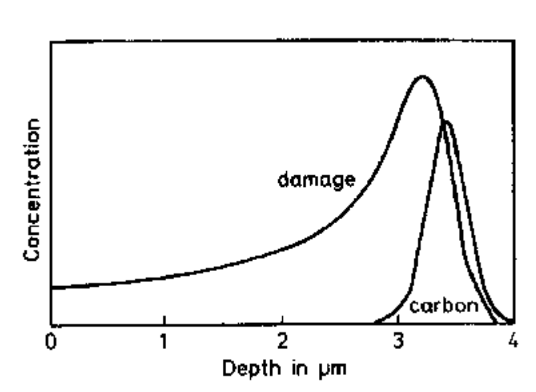



图 6-34 C(6MeV)注入 $Al_2O_3$ 晶体中，C 浓度和损伤分布随注入深度的变化

降幅度最大。图 6-34 显示：损伤和 C 离子浓度的分布具有很大区别(Antonini 等，1982；Arnold，1980)。

• p. 369 •

注入玻璃中的 C 离子的化学价态还没有研究报道。Townsend 等(1990)认为在形成玻璃网络的过程中，第四族离子起催化剂的作用。“由形成四价键导致的畸变不是局限于单一的格位上，而是影响到数十个相邻的晶格原子”。这个说法阐述了 Townsend 等假设 C 离子是多价态的这一观点。注入离子与衬底离子之间的化学反应改变了衬底离子的结构，其影响的区域大大超过了最邻近离子的范围。像上面指出的那样，C 离子起“催化剂”的作用，表明这种长程相互作用的机制至今仍不清楚。这种情况就像通常被认为是“催化”的化学反应一样，C 离子不能直接与“数十个相邻离子”中的每个离子发生反应。

CEMS 被用来测量 $Al_2O_3$ 中注入的 Fe 和 Sn 离子的化学价态(McHargue 等，1987，1990b)。300K 注入时，Fe 离子的化学价态与注入量的关系如图 6-35(Perez，1984)。在此注入条件下，注入层仍然保持晶态结构。如果要得到非晶态的注入层，注入时衬底温度保持约 80K 是必要的。图 6-35 也显示了这种情况下 Fe 离子的化学价态。数据表明，二种温度注入时，注入离子 Fe 的化学价态是不同的。其中最主要的差别是：77K 的注入样品中产生 $Fe^{+4}$ 而没有 $Fe^{+3}$，并且在二种不同的格位上，$Fe^{+4}$ 的浓度随着注入量增加；二种注入温

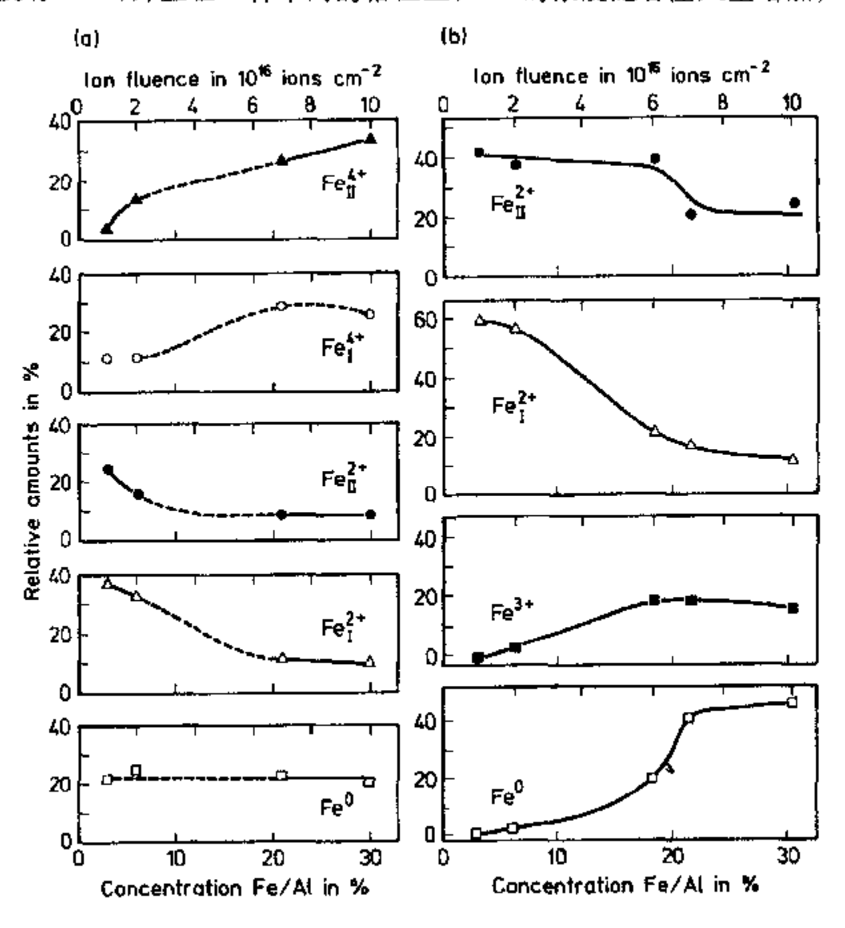



图 6-35 Fe 注入 $Al_2O_3$ 晶体样品的 Mössbauer 谱中，不同谱组元相对强度随注入量的变化。$^{57}Fe$ 离子能量为 160keV。(a)温度＝77K；(b)温度＝300K

度条件下，在二种不同格位上$Fe^{+2}$浓度都随着注入量的增加而降低；在77K温度注入时，$Fe^0$浓度保持恒定，但是在300K温度注入时，$Fe^0$浓度随着注入量增加。

在约300K温度注入时，注入层的光吸收与光子能量之间相互关系和Fe注入石英玻璃情况相似(Sterk等，1987)。77K时Fe离子注入$Al_2O_3$样品的光吸收还没有报道。基于相似性，Perez等(1987)对于Fe：$SiO_2$样品光吸收随光子能量变化规律的解释也适用于Fe：$Al_2O_3$样品。

在$Al_2O_3$中注入C离子，Townsend等(1990)认为与其它元素相比，注入第四族元素使产生非晶态$Al_2O_3$结构容易得多。在300K注入Sn离子量为$4\times10^{16}$离子·$cm^{-2}$时，McHargue等(1990)测定了$Al_2O_3$的非晶态注入层中Sn离子的价态及其分数，Sn离子的注入量为$4\times10^{16}$离子·$cm^{-2}$，衬底温度约300K。Sn离子的最终价态是+2和+4，但是无法分辨含量<2%的$Sn^0$。Sn注入样品的折射率和光吸收尚无报道。如果Sn离子和衬底离子发生相互作用而形成非晶态，那么这种相互作用是否也影响衬底中的缺陷状态呢？

McHargue等(1990b)采用CEMS技术测定了Fe注入单晶SiC后的化学价态。在约300K注入并且Fe的注入量为$1\sim6\times10^{16}$离子·$cm^{-2}$时，所有样品的注入层都是非晶态的。根据CEMS谱，Fe离子处于一种单一电荷状态，其所在格位的局部位称性有些小差别。没有报道注入样品的折射率、光吸收和磁性质。

· p. 370 ·

## 6.7 结论和展望

这篇评论主要概括了离子注入石英玻璃的研究报道。没有涉及其它玻璃系统的研究是因为这方面研究报道甚少。如果从范围广泛的玻璃系统中选择衬底材料进行离子注入研究，我们认为将发现未知的现象，它们具有科学意义和应用可能性。石英玻璃中注入第一过渡族系列元素，注入离子最终的电荷价态是0～+3。注入Cu时只有一种电荷价态即$Cu^0$。如果Cu注入硼硅酸盐玻璃或铝硅酸盐玻璃，它的电荷价态是+1。由此，通过改变衬底材料的成分可以控制注入离子的电荷价态。对子其它过渡族元素而言，也有可能通过衬底材料的选择来控制离子的电荷价态。

在石英玻璃中依次注入二种或二种以上的第一过渡族离子还有待研究。据我们所知，还没有在其它成分的衬底材料上进行离子共注入的研究。

· p. 371 ·

过去20年中随着玻璃纤维的问世发生的通讯技术革命，随着离子注入技术用于光路元件的发展会继续下去。

# 6.8 参 考 文 献


Antonini, M., Camagni, P., Gibson, P. N., Manara, A (1982), *Rad. Eff. 65*, 41.

Arnold, G. W. (1973), *Nucl. Sci. NS-20*, 220–223. This table is taken from: Johnson, W. S., Gibbson, J. F., Projected Range Statistics in Semiconductors. Dowden, Ross, and Hutchinson: Stroudberg, PA.

Arnold, G. W. (1978), in: *The Physics of $SiO_2$ and Its Interfaces:* Pantelides, S. T. (Ed.). New York: Pergamon.

Arnold, G. W. (1980), *Rad. Eff. 47*, 15–20.

Arnold, G. W. (1981), in: *The Physics of MOS Insulators:* Lucovsky, G., Pantelides, S. T., Galeener, F. L. (Eds.). New York: Pergamon, pp. 112–116.

Arnold, G. W., Borders, J. A. (1976), *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 28*, Chapter 3.

Arnold, G. W., Borders, J. A. (1977), *J. Appl. Phys. 48*, 1488.

Arnold, G. W., Brow, R. K., Carr, M. J., Barbour, J. C. (1990), *Mater. Res. Soc. Proc., Vol. 157*, 569–574.

Arnold, G. W., Mazzoldi, P. (1987), in: *Ion Beam Modification of Insulators:* Mazzoldi, P., Arnold, G. W. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, p. 222.

Arnold, G. W., Peercy, P. S. (1980), *J. Non-Cryst. Solids 41*, 350–379.

Bach, H. (1975), *Rad. Eff. 25*, 209–212.

Bayly, A. P., Townsend, P. D. (1973), *J. Phys. D (London), Appl. Phys. 6*, 1115–1128.

Becker, K., Yang, L., Haglund, Jr., R. F., Magruder, R. H., Weeks, R. A., Zuhr, R. A. (1990), *Nucl. Instrum. Methods B, Proc. Intl. Conf. Ion Beam Modification of Materials, 5–9 Sept. 1990, Knoxville, Tennessee*, accepted for publication.

Biersack, J. P. (1987), in: *Ion Beam Modification of Insulators:* Mazzoldi, P., Arnold, G. W. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 1–55.

Biersack, J. P., Eckstein, W. G. (1984), *Appl. Phys. 34*, 73.

Bloembergen, N., Gibson, R. B., Roberts, J. P. (1988), in: *Non-Linear Optics*. New York: W. A. Benjamin, Chapter 1.

Brill, R. H. (1986), private communication.

Brow, R. K., Zhu, Y., Day, D. E., Arnold, G. W. (1990), *J. Non-Cryst. Solids 120*, 172–177.

Derryberry, S., Weeks, R. A., Weller, R., Mendenhall, M. (1990), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Proc. Intl. Conf. Ion Beam Modification of Materials, Knoxville, Tennessee, 5–9 Sept. 1990;* to be published.

Faik, A. B., Chandler, P. J., Townsend, P. D., Webb, R. (1986), *Rad. Eff. 98*, 399–407.

Friberg, S. R., Smith, P. W. (1987b), *IEEE J. Quantum Electron. QE-23*, 2089–2094.

Friebele, E. J., Griscom, D. L. (1986), in: *Defects in Glasses, Vol 61:* Galeener, F., Griscom, D., Weber, M. (Eds.). Pittsburgh, PA: Materials Research Society, pp. 319–332.

Friebele, E. J., Griscom, D. L., Staplebroek, M., Weeks, R. A. (1979), *Phys. Rev. Lett. 42*, 1346.

Friebele, E. J., Higby, P. L., Tsai, T. E. (1987), *Diffusion and Defect Data 53/54*, 203–212.

Fröhlich, H. (1958), *Theory of Dielectrics*, 2nd. ed. Oxford, UK: Oxford University Press, p. 163.

Geotti-Bianchini, F., Polato, P., Lo Russo, S., Mazzoldi, P. (1984), *J. Amer. Ceram. Soc. 67*, 39–42.

Gray, D. W. (Ed.) (1957), *American Institute of Physics Handbook*. New York: McGraw-Hill, pp. 5–226.

Griscom, D. L. (1980), *J. Non-Cryst. Solids 40*, 211.

Griscom, D. L. (1990), "Electron Spin Resonance", in: *Glass Science and Technology*, Vol. 4b: Uhlmann, D., Kreidl, N. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 151–251.

Griscom, D. L., Krebs, J. J., Perez, A., Treilleux, M. (1988), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B32*, 272–278.

Gross, B. (1964), Charge Storage in Solid Dielectrics, Amsterdam: Elsevier.

Hache, F., Ricard, D., Flytzanis, C. (1986), *J. Opt. Soc. Am. B3*, 1647–1655.

Hilczer, B., Malecki, J. (1986), *Electrets*. Amsterdam: Elsevier.

Hosono, H., Weeks, R. A. (1990a), *J. Non-Cryst. Solids*, 116.

Hosono, H., Weeks, R. A. (1990b), *Phys. Rev. B40*, 10543.

Hosono, H., Weeks, R. A., Imagawa, H., Zuhr, R. A. (1990), *J. Non-Cryst. Solids 120*, 250–255.

Imai, H., Arai, K., Imagawa, H., Hosono, H., Abe, Y. (1988), *Phys. Rev. B38*, 1272.

Joos, G. (1934), Theoretical Physics. Loudon: Blackie, p. 432.

Kelly, R. (1987), in: *Ion Beam Modification of Insulators:* Mazzoldi, P., Arnold, G. W. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 57–110.

Kittel, C. (1948), *Phys. Rev. 73*, 155.

Landry, R. J., Fournier, J. T., Young, C. G. (1967), *J. Chem. Phys. 46*, 1285.

Lines, M. E. (1990), *Phys. Rev. B41*, 3372, and 3383.

Lines, R. L., Arndt, R. (1960), *Phys. Rev. 119 (2)*, 623.

Magruder, R. H., Kinser, D. L., Weeks, R. A., Zuhr, R. A. (1989), *Mater. Res. Soc. Symp.*, accepted for publication.

Magruder, R. H., Morgan, S. H., Weeks, R. A., Zuhr, R. A. (1990a), *J. Non-Cryst. Solids 120*, 241–249.

Magruder, R. H., Weeks, R. A., Zuhr, R. A. (1990b), *Mater. Res. Soc. Symp. 157*, Pittsburgh, PA: Material Research Society, p. 210.

Magruder, R. H., Weeks, R. A., Zuhr, R. A. (1991), *J. Non-Cryst. Solids*, accepted for publication.

Mazzoldi, P. (1990), *J. Non-Cryst. Solids 120*, 223–233.

McHargue, C. J., Farlow, G. C., Sklad, P. S., White, C. W., Perez, A., Kornilios, N., Marest, G. (1987), *Nucl. Instrum. Methods B19/20*, 813.

McHargue, C. J., Farlow, G. C., White, C. W., Williams, J. M., Appleton, B. R., Naramoto, H. (1985), *Mater. Sci. Eng. 69*, 123–127.

McHargue, C. J., Perez, A., McCallum, J. C. (1990c), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Proc. Intl. Conf. Ion Beam Modulation of Materials 1990*, to be published.

McHargue, C. J., Sklad, P. S., McCallum, J. C., White, C. W. (1990a), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B46*, 144–148.

McHargue, C. J., Sklad, P. S., McCallum, J. C., White, C. W., Perez, A., Abonneáu, E., Marest, G. (1990b), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B46*, 74–78.

McHargue, C. J., Sklad, P. S., Angelini, P., White, C. W., McCallum, J. C. (1990), *Mater. Res. Soc. Symp., Vol. 157*. Pittsburgh, PA: Materials Research Society, pp. 505–512.

McMillan, J. A. (1968), *Electron Paramagnetism*. New York: Reinhold, Chapter 9.

Mie, G. (1908), *Ann. Phys. 25*, 377.

Milonni, P. W., Elerly, J. H. (1988), *Lasers*. New York: John Wiley.

Moorjani, K., Coey, J. M. D. (1984), *Magnetic Glasses*. Amsterdam: Elsevier.

Oppenheim, A. L., Brill, R. H., Dorag, D., von Saldern, A. (1970), *Glass and Glassmaking in Ancient Mesopotamia*. Corning, NY: Museum of Glass.

Orton, J. W. (1968), *Electron Paramagnetic Resonance*. London: ILIFFE Books LTD.

Osterberg, U. (1989), *Mater. Res. Soc. Symp. Vol. 152*. Pittsburgh, PA: Materials Research Society, pp. 235–243.

Parke, S., Webb., R. S. (1972), *Phys. Chem. Glasses 13*, 157.

Perez, A. (1984), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B1*, 621.

Perez, A., Bert, J., Marest, G., Sawika, B., Sawiki, J. (1983), *Nucl. Instrum. Methods 209/210*, 281.

Perez, A., Marest, G., Sawiki, B., Tyliszczak, P. (1983b), *Phys. Rev. B 28*, 1227.

Perez, A., Meaodre, R., Thevanard, P., Sibut, P. (1985), in: *Induced Defects in Insulators:* Mazzoldi, P. (Ed.). Cedex, France: Les Editions des Physique, p. 171.

Perez, A., Treilleux, M., Capra, T., Griscom, D. L. (1987), *J. Mater. Res. 2*, 910.

Primak, W., Fuchs, L. H., Day, P. (1955), *J. Amer. Ceram. Soc. 38*, 135.

Purcell, T., Weeks, R. A. (1969), *Phys. Chem. Glasses 10*, 198.

Rahmani, M., Townsend, P. D. (1989), *Vacuum 39*, 1157–1162.

Roos, L. (1989), *Glastech. Ber. 62*, 285–297.

Sands, R. H. (1955), *Phys. Rev. 99*, 1222.

Schaefer, H. (1974), in: *Material Science Research:* Cooper, A. R., Heuer, A.J. (Eds.). New York: Plenum, pp. 311–326.

Sheik-Behae, M., Said, A. A., Van Stryland, E. W. (1989), *Opt. Lett. 14*, 955.

Stark, J. D., Weeks, R. A., Whichard, G., Kinser, D. L., Zuhr, R. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 95/96*, 685.

Stevens, D. K. (1955), *Phys. Rev. 98*, 1541.

Stevens, D. K., Sturm, W. J., Silsbee, R. H. (1958), *J. Appl. Phys. 29*, 66.

Taylor, A. J., Gibson, R. B., Roberts, J. P. (1988), *Opt. Lett. 13*, 814–816.

Townsend, P. D. (1987a), "Optical Effects of Ion Implantation", *Rep. Prog. Phys. 50*, 501–558.

Townsend, P. D. (1987b), private communication.

Townsend, P. D., Chandler, P. J., Wood, R. A., Zhang, L., McCallum, J., McHargue, C. J (1990), *Electron. Lett. 26*, 1193.

Trotter Jr., D. M., Schreurs, J. W. H., Tick, P. A. (1982), *J. Appl. Phys. 53*, 4652.

Tsai, T. E., Saifi, M. A., Friebele, E. J., Griscom, D. L., Osterberg, U. (1989), *Opt. Lett. 14*, 1023–1025.

Vogel, E. M., Chase, E. W., Jackel, J. L., Wilkes, B. J. (1989), *Appl. Opt. 28*, 649–650.

Vogel, E. M., Kosinski, S. G., Krol, D. M., Jackel, J. L., Friborg, S. R., Oliver, M. K., Powers, J. D. (1989), *J. Non-Cryst. Solids 107*, 244–250.

Vogel, E. M., Krol, D. M., Jackel, J. L., Aitchison, J. S. (1989), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 152*. Pittsburgh, PA: Materials Research Society, pp. 83–87.

Wang, L. M., Eby, R. K., Janeczek, J., Ewing, R. C. (1990), "Proc. Intl. Conf. Ion Beam Modification of Materials, 9–14 Sept., 1990", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, to be published.

Wang, P., Hagland, R. F., Kinser, D. L., Mogul, H. C., Tolk, N. H., Weeks, R. A. (1987), *Diffusion and Defect Data 53/54*, 463–468.

Webb, A. P., Townsend, P. D. (1976), *J. Phys. D (London). Appl. Phys. 9*, 1343–1354.

Webb, P. A., Houghton, A. J., Townsend, P. D. (1976), *Rad. Eff. 30*, 177–182.

Weeks, R. A. (1956), *J. Appl. Phys. 27*, 1376.

Weeks, R. A. (1965), *Proc. VII Intl. Glass Congr., Brussels, 1965*. New York: Gordon and Breach, p. 42.

Weeks, R. A. (1967), in: *Interactions of Radiation with Solids:* Bishay, A. (Ed.). New York: Plenum, pp. 55–94.

Weeks, R. A., Hosono, H., Zuhr, R. A., Magruder, R. H., Mogul, H. (1989), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 152*. Pittsburgh, PA: Materials Research Society, p. 115.

Weeks, R. A., Kinser, D. L., Lee, J. M. (1977), *Non-Crystalline Solids:* Frischat, G. H. (Ed.). Aedermannsdorf, CH: Trans.-Tech. S.A., pp. 266–271.

Weeks, R. A., Nelson, C. M. (1960), *J. Amer. Ceram. Soc. 1/3*, 399.

Weeks, R. A., Silva, M. C., Kordas, G., Kinser, D. L., Appleton, B. R. (1985), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 85*. Pittsburgh, PA: Materials Research Society, p. 59.

Weeks, R. A., Sonder, E. (1963), in: *Paramagnetic Resonance:* Low, W. (Ed.). New York: Academic, pp. 869–879.

Weeks, R. A., Whichard, G., Kordas, G., Appleton, B. R. (1986), *XIV Intl. Glass Congr., Coll Papers Vol. 3*. New Delhi: Indian Ceramic Society, p. 236.

Whichard, G. (1989), "Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy of a Silica Surface Modified by Transition Metal Ion Implantation", Ph. D. Thesis, submitted to Vanderbilt University.

Whichard, G., Mogul, H. C., Weeks, R. A., Stark, J. D., Zuhr, R. A. (1988), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 126*. Pittsburgh, PA: Materials Research Society, p. 105.

Whichard, G., Weeks, R. A. (1989), *J. Non-Cryst. Solids 112*, 1 6.

Whichard, G., Hosono, H., Weeks, R. A., Zuhr, R. A., Magruder, R. H. III (1990), *J. Appl. Phys. 67*, 7526–7530.

White, C. W., McHargue, C. J., Sklad, P. S., Boatner, L. A., Farlow, G. C. (1989), *Mater. Sci. Rep. 4*, 123–133.

Wittels, M. C., Sherill, F. (1954), *Phys. Rev. 93*, 1117.

Wong, J., Angell, C. A. (1976), *Glass: Structure by Spectroscopy*. New York: Marcel Dekker.

Zuhr, R. A., Weeks, R. A. (1988), unpublished data.

## 一般阅读资料

Feldmann, L. C., Mayer, J. M. (1986), *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. Amsterdam: North-Holland.

Galeener, F. L., Griscom, D. L., Weber, M. J. (1986), *Defects in Glasses*. MRS Symp. Vol. 61.

Griscom, D. L. (1976), *Defects and Their Structure in Nonmetallic Solids*: Henderson, B., Hughes, A. E. (Eds.). New York: Plenum, p. 323.

Shen, Y. R. (1984), *The Principles of Non-Linear Optics*. New York: John Wiley.

Wong, J., Angell, C. A. (1976), *Glass Structure by Spectroscopy*. New York: Dekker.

# 7 硫族化合物玻璃

**Stephen R. Elliott**

Department of Chemistry, University of Cambridge, Cambridge, U. K.

(张龙 张军杰 译 胡和方 校)

## 目 录

## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $D$ | 特征相干长度 |
| $D_m(Q)$ | 分子堆积结构因子 |
| $d$ | 空间重复距离 |
| $E_A$ | 价带边 |
| $E_F$ | 费米能级 |
| $E_g$ | 带隙 |
| $E_\eta$ | 黏度活化能 |
| $E_s$ | 热功活化能 |
| $E_\sigma$ | 电导活化能 |
| $E^n$ | 共边连接四面体构型($n=0-2$) |
| $e$ | 电子电荷 |
| $f_m(Q)$ | 分子形成因子 |
| $G(E)$ | 态振动密度($eV^{-1}$) |
| $g$ | Lande $g$-因子 |
| $g(E)$ | 态电子密度($eV^{-1}\cdot cm^{-3}$) |
| $I$ | 电流 |
| $k$ | 玻尔兹曼常量 |
| $m$ | 平均配位数 |
| $N$ | 每个原子的价电子数 |
| $N_c$ | 力束缚数 |
| $N_d$ | 自由度数 |
| $n$ | 折射率 |
| $n_c$ | 配位数 |
| $P^{NL}$ | 非线性电子极化率 |
| $Q$ | 散射矢量 |

$Q_n$　用成桥配位场数 $n$ 表示的配位多面体的构形

$R_L$　负载电阻

$r$　键长

$S$　热功

$S(Q)$　结构因子

$S(Q,\omega)$　动力学结构因子

$T$　温度

$T_g$　玻璃转变温度

$T_q$　淬冷温度

$U$　有效相关能

$U_s$　应变势能

$V_B$　由偏压电池施加的电压

$V_H$　维持电压

$V_{th}$　阈值电压

$W$　电子俘获能量

$x$　摩尔分数

$\alpha$　光吸收系数

$\alpha^{-1}$　电子局域化长度

$\alpha_s$　键伸缩力常数

$\beta$　键弯曲力常数

$\gamma$　带隙的温度系数

$\Gamma$　Urbach 边参数

$\epsilon$　介电常数

$\eta$　黏度

$\eta_a$　电场梯度张量的反对称参数

$\theta$　键角

$\mu$　电子迁移率

$\pi$　Peltier 系数

$\rho$　电阻率

$\sigma$-　成键轨道

$\sigma$-*　反键轨道

$\sigma_{dc}$　直流电导率

$\sigma_0$　直流电导率的予因子

$\sigma(\omega)$　交流电导率

$\Phi$　两面体角

$\chi$　电负性

$\omega$　径向频率

| | |
|---|---|
| a- | 无定形 |
| C | 硫族元素 |
| CBH | 相关势垒跳跃模型 |
| COCRN | 化学有序连续随机网络 |
| CON | 化学有序网络 |
| CRN | 连续随机网络 |
| CVD | 化学气相沉积 |
| CW | 连续波 |
| DOS | 态密度 |
| EPR | 电子顺磁共振 |
| ESR | 电子自旋共振 |
| EXAFS | 扩展的 X 射线吸收精细结构 |
| FSDP | 第一尖锐衍射峰 |
| g- | 玻璃态 |
| IR | 红外 |
| IRMRO | 中距离中程有序 |
| IVAP | 临近的价变换对 |
| LP | 孤对(非成键)轨道 |
| LRMRO | 长距离中程有序 |
| LRS | 长程结构 |
| MAS | 幻角自旋 |
| MD | 分子动力学 |
| MHC | 最小的维持电流 |
| MRO | 中程有序 |
| NB | 非桥 |
| NBO | 非桥氧 |
| NMR | 核磁共振 |
| NQR | 核四极共振 |
| ODMR | 光学检测磁共振 |
| P | 第五主族元素 |
| PECVD | 等离子体增强化学气相沉积 |
| PL | 光致发光 |
| PLE | 光致发光激发 |
| RCN | 无规则的共价网络 |
| RDF | 径向分布函数 |
| RI | 折射率 |
| SRMRO | 短距离中程有序 |
| SRO | 短程有序 |
| STAG | Si-Te-As-Ge 的混合物 |

| | |
|---|---|
| STE | 自俘获激子 |
| T | 第四族元素 |
| TPC | 瞬间光电导 |
| UV | 紫外 |
| UPS | 紫外光发射光谱 |
| VAP | 价变换对 |
| VB | 价带 |
| VDOS | 态振动密度 |
| XPS | X 射线发光光谱 |
| 1D | 一维 |
| 2D | 二维 |
| 3D | 三维 |

• p. 380 •

## 7.1 引　言

硫族化合物材料是包含有元素周期表第 VI(B)元素 S,Se,Te 的化合物,严格地说,氧化物也属于这个范畴内,但它们通常被单独考虑。这样的划分有两种原因:一个是历史的,一个是科学的。氧化物材料,尤其是那些以 $SiO_2$ 基的材料,是最早知道的玻璃形成体,从后来发现的硫族化合物玻璃中分离出来单独考虑已成为惯例。而且,尽管氧是 VI(B)元素,但氧化物的物理性能与那些硫族化合物是很不相同的,主要是前者的化学键中具有更多的离子键成分,而后者完全是共价键材料(在没有网络调整体情况下)。例如氧化物通常是绝缘体,其能隙较大(在 $SiO_2$ 中约为 10eV),而硫族化合物则相对要小的多(1　3eV),因此它们是一种半导体材料。

硫族化合物材料具有许多令人感兴趣的方面:可用许多方法将它们制成无定形材料:既可以用气相沉积法制成薄膜,也可以用熔体淬冷得到玻璃;通常它们在一个较宽的组成范围内都能形成玻璃,它们具有独特的、能连续变化的物理性能;此外,这些材料具有许多实际的和潜在的技术应用。

尽管硫族化合物玻璃作为无定形材料中一个主要类别,毫无疑问具有许多重要意义。但除 Borisova(1981)写过一本书外,全面完整地讨论其一般特性的综述文章到目前还是很少。在玻璃形成方面,Rawson 的书(1967)和 Kreidl 的综述(1983)中已有介绍;在这些材料(包括其它的无定形材料)的物理学方面,Elliott(1984,1990)和 Zallen(1983)都进行过相关的讨论。

在这里,我们将采用 Elliott(1984,1990)所提出的无定形(或非晶态)术语,用于那些不具备在晶体材料中所存在的长程有序特性的材料,而玻璃态这个术语仅指那些具有玻璃转变点,即在玻璃转变温度 $T_g$ 附近热熔具有不连续性,或密度的斜率发生变化的无定形材料(但不一定是通过熔体淬冷得到的)。

### 7.1.1 无定形硫族化合物材料的分类

• p. 381 •

无定形硫族化合物材料可按表 7-1 来分类。最简单的无定形硫族材料是由单一硫族(C)元素(如 S,Se,Te)或两种硫族元素的混合物或化合物所形成的材料("有条件"的玻璃形成体 $TeO_2$——即它自身不能形成玻璃,但与其它物质一起可形成玻璃——也被认为是这一家族的成员)。一般的硫族化合物系统主要有二类,一类含 V-VI 族材料,另一类由 IV-VI 族材料所组成。与 V(B)族元素(P)(如 P,As,Sb)组成的玻璃形成区大多集中在化学计量化合物 $P_2C_3$ 附近;与 IV(B)族元素(T)Si,Ge(这些元素大多是四面体配位,故用 T 来代表)构成的二元玻璃形

表 7-1　硫族化合物无定形系统分类

| 类　别 | 实　例 |
|---|---|
| 1. 纯硫族化合物 | S,Se,Te,$S_xSe_{1-x}$ |
| 2. V 族-硫族(V-VI 族) | $As_2S_3$,$P_2Se$ |
| 3. IV-VI 族 | $SiSe_2$,$GeS_2$ |
| 4. III-VI 族 | $B_2S_3$,$In_xSe_{1-x}$ |
| 5. 金属硫族化合物 | $MoS_3$,$WS_3$,$Ag_2S$–$GeS_2$ |
| 6. 卤素硫族化合物 | As-Se-I,Ge-S-Br,TeCl |

成区集中在 $TC_2$ 组成附近，也就是类似于 Si 所对应的 $SiO_2$。另外与元素周期表 III(B)族元素也能形成 III-VI 族无定形材料。当然在上面的每一类内都可形成三元(或更多元)的无定形硫族化合物材料(如 As-S-Se)，同样类别间也能形成三元或更多元的无定形硫族化合物材料。

二元金属硫族化合物系统是相当少的，只有 VI(A)族金属钼和钨形成的 $MoS_3$，$WS_3$ 或相应的硒化物(见 7.2.3 节)才能形成无定形。通常单价的金属如碱金属(IA 族)或 IB 族、Cu，Ag，能形成三元系统无定形硫族化合物材料。

周期表 VII(B)族的卤素元素也能被引入形成硫族化合物材料，如在二元 Te-Cl 系统或它所派生的三元系统中(Zhang 等人，1988)，或在锗、砷的硫族化合物系统中作为第三组分。

从上面的讨论可以看出，考虑到在某一种特定类别内材料的组成可在较大范围内变化而仍保持无定形结构，并可通过更多的其它排列组合，形成包含表 7-1 中所示类别的多组分系统，那么，可能形成无定形的硫族化合物材料可以说是无限的。

## 7.2 无定形硫族化合物材料的制备

可用于制备无定形硫族化合物材料有许多方法，一些方法适合于制备块状材料，面另一些方法适合于制备沉积于基体上的薄膜。能制得无定形硫族化合物材料的组成范围依赖于所用的制备方法，通常采用快冷的气相淬冷(薄膜)技术就比一般块状制备(典型的是熔体淬冷)方法可在更宽的组成范围得到非晶态材料。

### 7.2.1 熔体淬冷

· p. 382 ·

通过快速冷却熔体来制备块状玻璃的技术是最古老的，也是目前使用最广的无定形硫族化合物材料制备方法。实际上，非常多的硫族化合物材料是好的玻璃形成体，被封装在抽真空石英管中这些材料的熔体在水或空气中以相对较慢的速度($1—100K \cdot s^{-1}$)淬冷时，通常都能成玻璃。当然也可使用更快的淬冷技术，例如，对 $Sb_2S_3$ 采用的辊压淬冷法(Cervinka 和 Hruby，1982)和对 Te-Se，Ge-Se 和 Te-Ge 混合物采用的熔体旋转法(Dembovsky 等，1987)等(参看第 2 章)。

然面玻璃形成是一个未被完全理解的现象，在决定一种具体材料是否玻璃化时，许多因素都是相当重要的。最重要的考虑当然是避免在淬冷过程中出现晶化，热力学、动力学、结构等因素都影响着这个过程。

与熔体有关的热力学观点有时可能是很重要的，例如，Rawson(1967)就强调了这样的事实：由于在低共熔点组成附近能使原子迁移和晶核形成的热能相对较低，低共熔点附近液相线温度急剧下降将有利于那些在低共熔点附近的组成形成玻璃。然而，在硫族化合物材料中这种行为似乎不是主要的，化合物的形成及其原子结构似乎是主要的控制因素。例如，图 7-1 是 $As_xSe_{1-x}$系统的相图，这里可以明显地看出，当 $x=0.4$，对应于结构完全化学有序，即每个原子都以正常的化合价(As=3，Se=2)与最邻近的不同原子相连，形成化合物 $As_2Se_3$ 时，液相温度出现一明显的极大值。同时它也是玻璃形成能力最佳的组

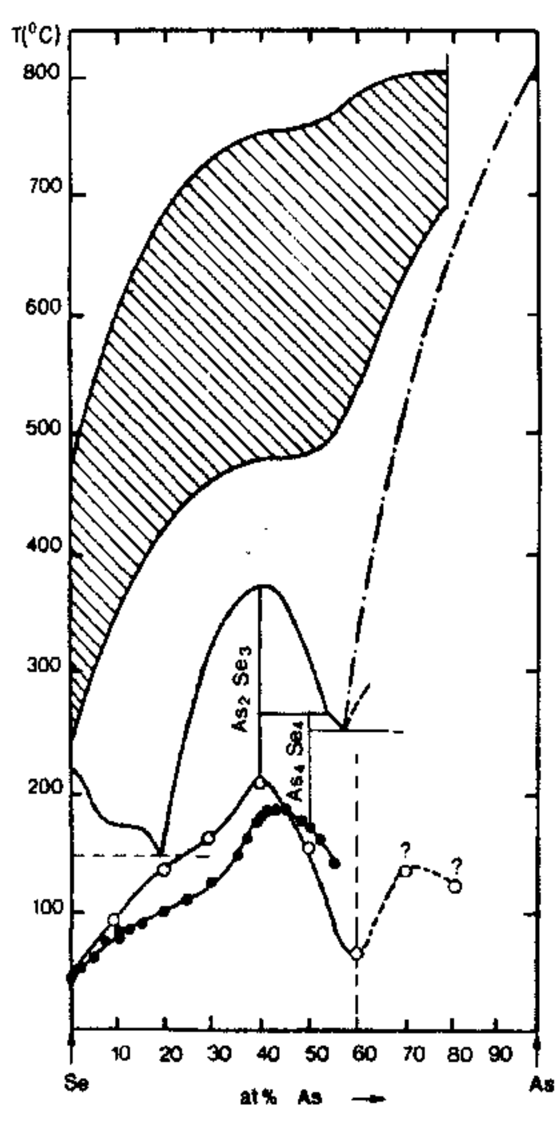



图 7-1　As-Se 系统相图(Kadoun 等,1983)。阴影区域是测量范围,玻璃转变温度对成分的依赖性由空心和实心点给出

成,玻璃转变温度 $T_g$ 在此出现了一极大值也证明了这一点。

· p. 383 ·

另一个影响玻璃形成能力的重要因素是熔体的黏度,一般来说,在熔点以上某一温度下,熔体的黏度越大,形成玻璃的倾向也就越大,在熔体冷却(最终过冷)过程中,黏度 $\eta$,由于其是热活化的,将按下式进一步增加:

$$\eta=\eta_0\exp(E_\eta/kT) \qquad (7\text{-}1)$$

这样要在液相中形成晶子所必要原子移动就逐渐变得更加困难,晶体形成在动力学上就被限制了。

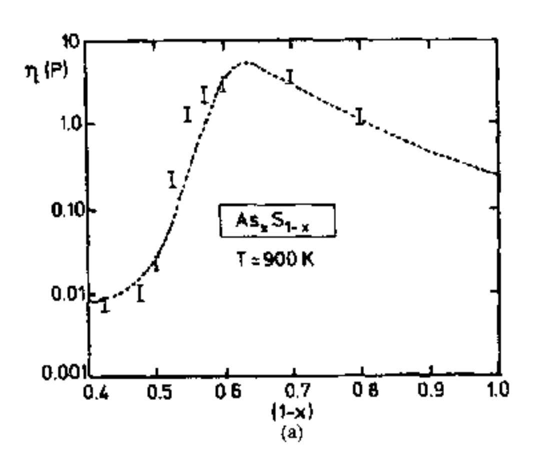
· p. 384 ·

关于这一点,$As_xS_{1-x}$系统等温黏度与组成的关系就很令人感兴趣[如图 7-2(a)],它可以分为三个区域:$\eta$ 明显的最大值出现在 $x=0.4$ 处(Ⅱ),在Ⅰ区 $\eta$ 随 $x$ 迅速下降,并在 As 含量 $x\approx0.5$ 处降到很小,另一方面,在化学计量组成富硫的一侧,黏度随硫含量下降较慢(Ⅲ区)(Chaussemy 等,1983),这种行为是与黏度活化能对组成的依赖性相对应的[图 7-2(b)]。在化学计量成分附近的黏度反常行为也可在化学上类似的 $As_xSe_{1-x}$系统中观察到,但其反常程度较小(Kadoun 等人,1983)。

熔体黏度的这种行为,以及与液体结构相关的微观原因,是决定 $As_xS_{1-x}$系统玻璃形成区($0<x<0.43$)略小于 $As_xSe_{1-x}$系统的玻璃形成区($0<x<0.57$)的非常重要因素。$As_4S_4$ 分子的球形本质也就意味着没有足够的空间束缚来防止富砷的 As-S 熔体在冷却过程中面化成晶态(雄黄)的结构排列。

相类似的考虑也适用于 $P_xSe_{1-x}$系统,此系统中类球分子 $P_4Se_3$ 在热力学上也是相当稳定的。结果,这个组成($x=0.57$)的熔体是不能形成玻璃的;事实上,这个系统分成两个玻璃形成区,即 $0<x<0.5$ 和 $0.63<x<0.85$,后者是在组成 $P_2Se$ 附近(Borisova,1981)。

另一个影响硫族化合物材料玻璃形成能力的因素涉及到淬冷过程的动力学,通常,熔体淬冷速度越大,形成玻璃态而不析晶的可能性就越大。许多形成块状玻璃相当困难的材料就可用更快的淬冷速度来得到;$As_2Te_3$ 就是一例,它与化学组成相类似 $As_2S_3$ 和 $As_2Se_3$ 不一样,非常难以形成玻璃。



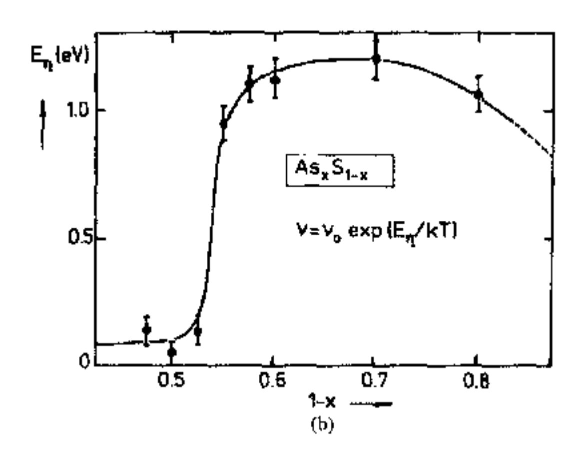



图 7-2 (a)液态 $As_xS_{1-x}$在 900K 下等温黏度与组成的关系，虚线为计算值，实线是实验值(Chaussemy 等，1983)；(b)液态 $As_xS_{1-x}$黏度活化能与组成的关系(Chaussemy 等，1983)

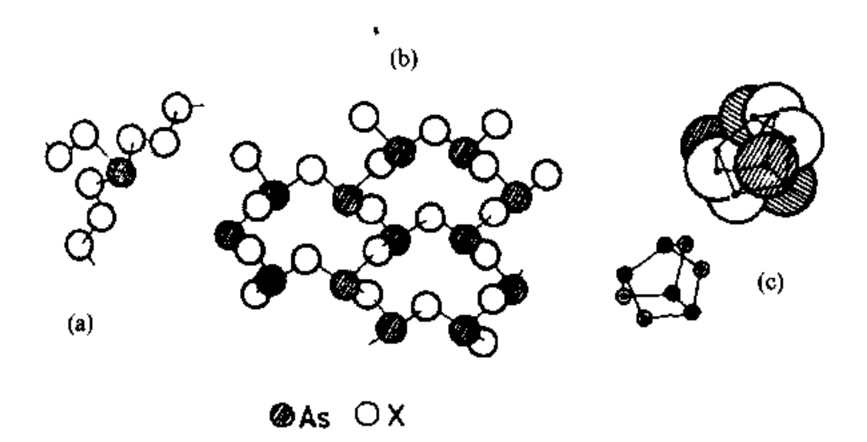



图 7-3 $As_xX_{1-x}$($x$=S，Se)系统结构图(Kadoun 等人，1983)。(a)富硫族材料中的交链；(b)化学计量的化学有序结构($x$=0.4)；(c) $As_4X_4$ 类球分子

此外，影响玻璃形成区的又一个因素可以按照“阻止”过程来考虑：这是在多组分熔体中晶化过程受阻，它或是由于形成几种(有不同成分)不同类型晶体间的竞争，或是由于重新调整不同类型原子来形成多组分晶体的(熵的)困难性。这样，在许多形成玻璃困难的情况下(这里指的是二元系统，如 $As_2Te_3$)，通过引入第三种组分通常可以显著地提高玻璃的形成能力(例如，Si-As-Te 混合物能在相当大的范围内形成玻璃)。对于三元系统，玻璃形成区(对于给定淬冷速度)可用三角二维图来表示。图 7-4 表示了 Ge-As-硫族(S，Se，Te)的玻璃形成区，很明

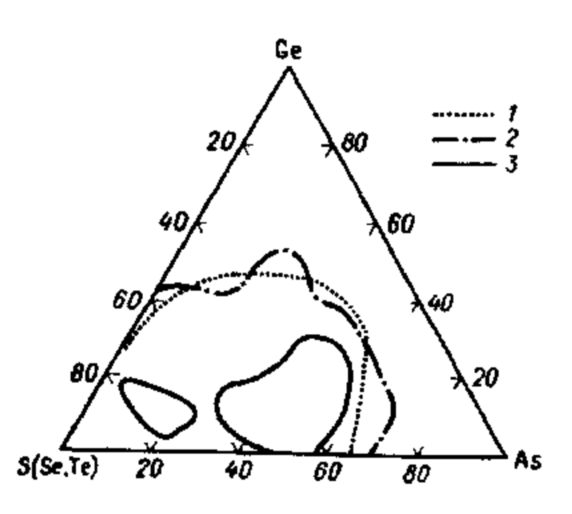



图 7-4 (1)Ge-As-S；(2)Ge-As-Se；(3)Ge-As-Te 系统中的玻璃形成区(Borisova，1981)

显，硫化物和硒化物材料是很好的玻璃形成材料(即具有较大并且可比的玻璃形成区)，三元碲化物系统的玻璃形成能力比硫或硒的相应化合物要差些(并且限制在两个玻璃形成

区内)，但比二元 As-Te 系统形成玻璃要容易得多，图 7-5 给出了三元Ⅳ-Ⅴ-Ⅵ系统玻璃形成区的一些实例。

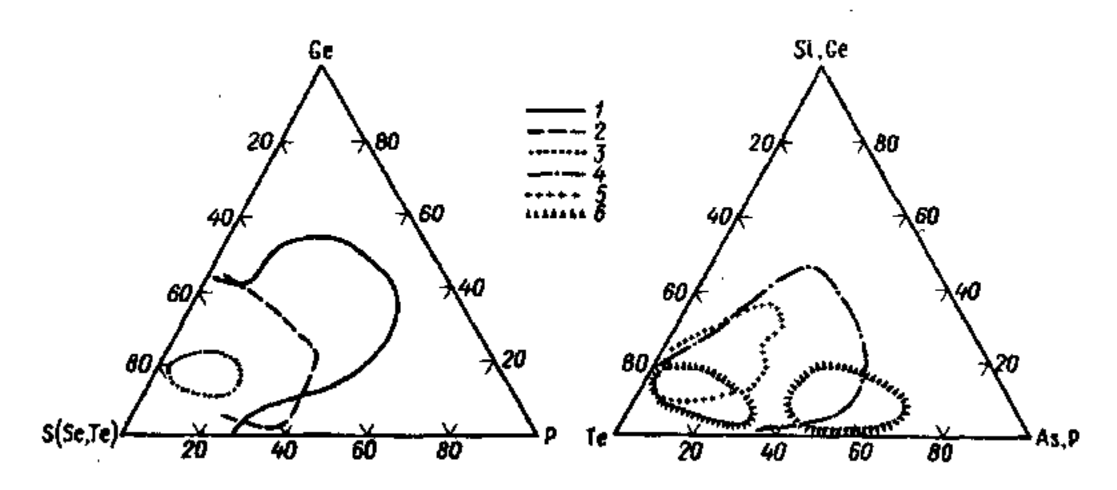



图 7-5 (1)Ge-P-S；(2)Ge-P-Se；(3)Ge-P-Te；(4)Si-As-Te；(5)Si-P-Te；(6)Ge-As-Te 系统中的玻璃形成区(Borisova，1981)

• p. 385 •

对于更多元系统，玻璃形成区的表示变得更加复杂，例如四组分就需要用三维图形(四面体)来表示，图 7-6 中给出了 Hg-Ge-Se-Te 系统的一个例子(Feltz 和 Burckhardt，1980)。

化学因素也是决定硫族化合物材料玻璃形成难易程度的一个方面。通常可以发现，当周期表中给定元素被同族的重元素所替换时，玻璃形成变得更加困难，在硫族元素的替换中(S-Se-Te)已经看出了这种趋势。对第Ⅴ族元素，情况也是如此：通常只有几个原子百分数的铋可以引入到多组分的硫族化合物材料中而不出现失透，而锑却可以引入百分之几

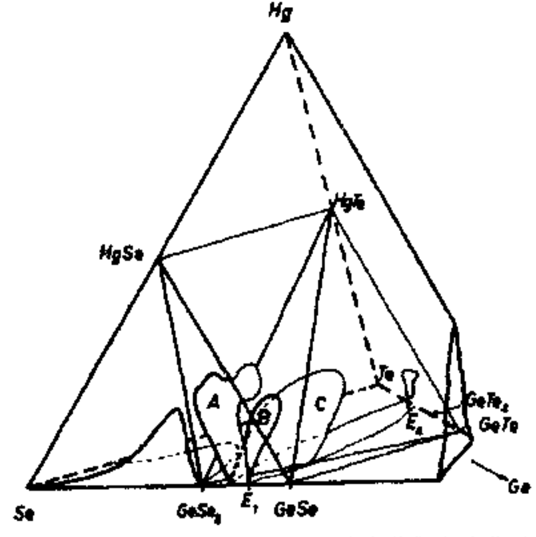



图 7-6 Hg-Ge-Se-Te 四元系统的玻璃形成区，它位于四面体前平面 Hg-Ge-Se 和底平面 Ge-Se-Te 间(Feltz 和 Burckhardt，1980)。$E_1$ 和 $E_2$ 是共熔点。也给出了子系统：(A) HgSe-GeSe-$GeSe_2$；(B) HgTe-GeSe-$GeSe_2$；(C) HgTe-GeTe-$GeSe_2$ 的玻璃形成区

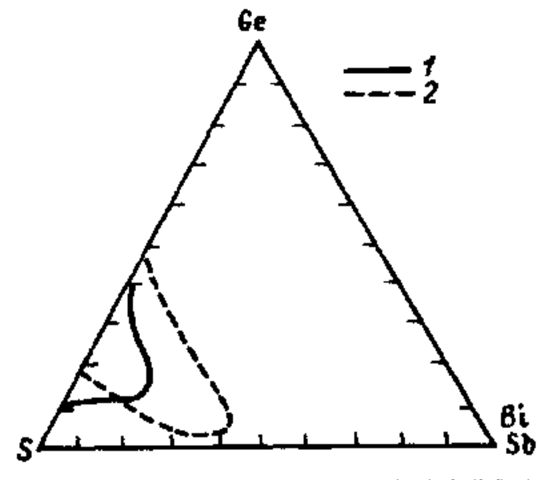



图 7-7 (1)Bi-Ge-S；(2)Sb-Ge-S 系统的玻璃形成区(Borisova，1981)

十(见图 7-7);相反,含砷的玻璃通常是具有相对更好的玻璃形成能力(见图 7-4)。

• p. 386 •

玻璃形成能力随金属性(或在元素周期表同一族中原子序数)的增加而下降的一个可能原因是基于这样的事实:金属性增加而产生的键电荷离域作用,使重元素如 Sn 或 Pb、Bi 和 Te 等(在晶体状态下)都趋向于形成高配位数,如形成(假)八面体,而不是三角或四面体的结构。Zachariasen(1932)提出的玻璃形成经验规律断言:只有那些其结构是以阳离子为中心,以较小配位数(三或四)与阴离子配位的配位多面体所组成的材料(这里是硫族元素包围的 Ge 或 As 等阳离子)才易形成玻璃。Cooper(1978)认为这些规则其实是从拓扑学上的考虑出发的。拓扑无序可以引入到由共角连接的三角或四面体所组成的结构中,甚至可引入到以共边方式连接的多面体中(因而形成链),但如果这种小多面体间是以共面方式连接,或结构单元是一些大的(如八面体)配位多面体,则不能导致拓扑无序。在后一种情况下,不能满足结构单元(多面体)要无序连接所需要的几何自由度,因而只可能是形成晶体(硫族化合物材料结构将在第 7.3 节更详细地描述)。

最后,硫族化合物材料的玻璃形成能力也可按照束缚理论(Phillips,1979)来讨论,大多数无机共价键连接的玻璃形成系统都具有相对低的(平均)配位数,硫族化合物是个典型例子。玻璃形成倾向可以从在完美连接结构中机械束缚,即与键伸缩和键弯曲相互作用有关的自由度的角度来理解。

• p. 387 •

一个完全共价键的原子符合所谓的 $8-N$ 规则(Mott,1967),在这里 $N$ 是价电子数目,配位数 $n_c$ 可由下式求出:

$$n_c = 8 - N \tag{7-2}$$

尽管 Liu 和 Taylor(1989)在得到这个表达式时考虑到了(正式)电荷转移效应,但严格地说,这种关系仅适用于周期表 Ⅳ－Ⅶ族元素。因此硫族元素(Ⅵ族)的配位数将是 $n_c=2$,对于二元 $A_xB_{1-x}$混合物,平均配位数 $m$ 可表达为

$$m = xn_c(A) + (1-x)n_c(B) \tag{7-3}$$

当然,一般 $m$ 是一个非整数,例如,对 $GeS_2$ 和 $As_2S_3$,$m$ 分别为 2.67 和 2.4。这样,$m$ 可作为假定的“拟原子”的结构配位数,在这个结构中,它的拓扑结构和实际材料相一致。

Phillips(1979)提出当满足下式时,形成玻璃的倾向最大:

$$N_c = N_d \tag{7-4}$$

这里,$N_c$ 是每个原子的(物理)束缚数(由原子间力的作用而产生),而 $N_d$ 是有效自由度数,每个原子的束缚数目取决于配位数,而自由度数是与系统的空间维数有关的。如果 $N_c>N_d$ 则说这种材料是强束缚的,不可能很容易地(通过从熔体淬冷方式)形成玻璃,尽管好多这类材料的无定形结构仍可通过快速(气相)淬冷技术来获得。

每一个原子所经受的物理束缚可以用价力场模型中作用于单个原子上的原子间的力来表达,在这个模型中,束缚势能 $U_s$ 表达为键伸缩和键弯曲贡献的总和:

$$U_s = (\alpha_s \Delta r^2 + \beta r_0^2 \Delta\theta^2)/2 \tag{7-5}$$

这里,$\alpha_s$ 和 $\beta$ 分别是键伸缩和键弯曲力常数,而 $\Delta r$ 和 $\Delta\theta$ 分别表示相对于平衡状态下键长

$r_0$ 和键角 $\theta_0$ 的偏差。

对于二元 $A_xB_{1-x}$混合物，只有一个键伸缩相互作用($\alpha_s$)，但有两个键弯曲力常数，$\beta(BAB)$和 $\beta(ABA)$，分别表示以 $A$ 和 $B$ 原子为中心的弯曲运动，为简单起见，事先可以假定 $\beta(BAB)=\beta(ABA)$，且所有三个力常数都起着严格物理束缚的作用，这样每个"拟原子"的束缚数就可表示为(Phillips，1979)

$$N_c = m/2 + m(m-1)/2 = m^2/2 \qquad m \leqslant N_d - 1 \tag{7-6}$$

这里第一部分与 $\alpha_s$ 相互作用有关(因素 1/2 表示一个伸缩振动模式涉及到两个原子)，而第二部分由 $\beta$ 相互作用引起。等式(7-6)仅对 $m\leqslant N_d-1$ 时才有效(Döhler 等人，1980)。否则还必须考虑到 $N_d+1$ 个非线性独立的键角(在 $N_d$ 维空间中)(Döhler 等，1980)。对于一个二配位的原子(如硫族化合物原子)，这里还有一个与式(7-5)中第二部分相关一个角束缚，而每一个附加键的引入都要给出另两个束缚，来确定与两个已存键的键角。这样，

$$N_c = m/2 + (N_d - 1)(2m - N_d)/2 \qquad m \geqslant N_d - 1 \tag{7-7}$$

对于理想的玻璃形成系统，$N_c=N_d$(式 7-4)，所以式(7-7)中最佳平均配位数则为

$$m_c = N_d(N_d + 1)/(2N_d - 1) \quad m \geqslant N_d - 1 \tag{7-8}$$

• p. 388 •

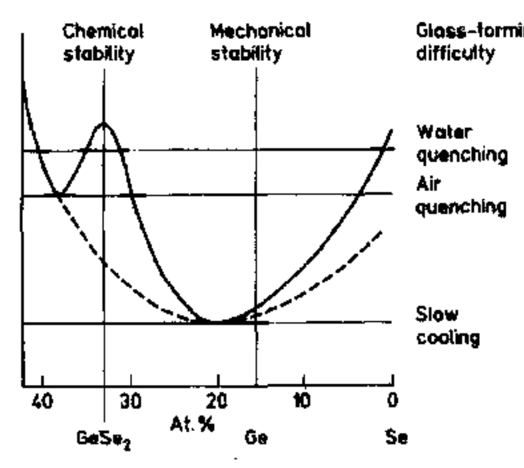



图 7-8 $Ge_xSe_{1-x}$系统玻璃的形成能力(Elliott，1990)，各种冷却速率下的实验数据用水平条来表示，实线是根据肉眼感觉来画出的，Phillips 物理束缚理论的预测值用虚线表示

对于三维空间中的一个系统，$N_d=3$，从式(7-8)可知 $m_c=2.4$。这样，对于如 $As_2S_3$ 那样的 Ⅴ－Ⅵ 材料的化学计量组成，其本身就对应于最佳的玻璃形成条件；实验上也似乎是这样(图 7-1)。对 Ⅳ－Ⅵ 材料，如 $Ge_xSe_{1-x}$，使用式(7-3)以及式(7-8)可以得出最佳玻璃形成的组成为 $x_c=0.2$，也就是 $GeSe_4$。这个系统的玻璃形成趋势已经通过用水冷却、空气冷却以及慢冷却等三种淬冷方法，通过测定其每一种组成不产生晶化所需的最小淬冷速率进行了实验研究，其结果表示在图 7-8 中。结果表明最佳玻璃形成的组成与物理稳定的状态相一致，而不是与化学稳定的状态相一致(即在化合物 $GeSe_2$ 组成处)。

然而，这个简单的模型使用时也得注意，因为对 $Si_xO_{1-x}$系统，它预测形成玻璃的最佳组成是 $x=0.2$ 处，而不是在实验发现的化学计量组成 $x=0.33$(即 $SiO_2$)处。有人指出(Thorpe，1983)Si—O—Si 键角的分布是相当广的，因此与这些键角相关的束缚就相当弱；如果忽略它们，修正后的式(7-8)就可以得到 $x_c=0.33$，解决了这一矛盾。Tanaka(1989b)考虑到二维中程有序结构的存在，修正了束缚模型，得到 $m_c=2.67$。

在讨论硫族化合物玻璃这一节的最后，表 7-2 中列出了各种代表性材料的玻璃转变温度。

表 7-2 一些硫族化合物材料的玻璃转变温度 $T_g$ 和熔融温度 $T_m$

| 材料 | $T_g$(K) | 文献 | $T_m$(K) | 文献 |
|---|---|---|---|---|
| S | 246 | 1 | 392 | 1 |
| Se | 318 | 2 | 490 | 1 |
| $As_2S_3$ | 478 | 2 | 573 | 5 |
| $As_2Se_3$ | 468 | 2 | 633 | 5 |
| $As_2Te_3$ | 379 | 3 | 633 | 6 |
| $GeSe_2$ | 695 | 2 | 980 | 5 |
| $GeS_2$ | 765 | 4 | 1073 | 6 |

文献：1) Van Uitert, L. G. (1979), J. Appl. Phys. *50*, 8052; 2) de Neufville, J. P. and Rockstand, H. K. (1974), in *Proc. 5th Int. Conf. On Amorphous and liquid Semiconductors*; Stuke, J and Brenig, W. (Eds.). Taylor and Francis, p. 419; 3) Seeger, C. H. and Quinn, R. K. (1975), J. Non-Cryst. Sol. 17, 386; 4) Wright, A. C., Etherington, G., et al. (1982), *J. Non-Cryst. Sol.*, 49, 63; 5) Weast, R. C. and Astle, M. J. (Eds.)(1980), *Handbook of Chemistry and Physics*(61st edn). CRC; 6) Trotman-Dickensen, A. F. (Ed.)(1973), Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 2, Pergamon.

### 7.2.2 气相沉积

• p. 389 •

尽管熔体淬冷技术已被广泛用于制备块状硫族化合物玻璃，还是有些基于气相沉积的技术用于制备沉积于基体上的薄膜(见第 2 章)。这些技术有相当大的淬冷速度，因此它们能制得一些用一般方法难以玻璃化的无定形硫族化合物材料(如 $As_2Te_3$)，也进一步扩大了传统熔体淬冷技术所得到的无定形的组成范围。

根据气相沉积过程本质上是否是物理的，也就是原子或分子从液态或固态源移到气相时，有没有经过化学变体或化学反应，即与原材料相比气相有无发生化学变化或气相在基体上凝聚过程中有无发生固-气反应，可将气相沉积技术分成两类。又可划分出可归入上面一种或两种类别中的三种蒸发技术：它们是蒸发、溅射、化学气相沉积。

热蒸发或许是最简单的气相沉积技术，它是在真空中用电阻或电子束对含有被蒸发材料的舟加热，使材料熔化然后蒸发，气相沉积到基体上，如果被吸附原子的运动被束缚而无法结构重组形成晶体，这就形成了无定形薄膜。由于硫族化合物的熔点相对较低(见表 7-2)，因此它们是特别适合运用蒸发沉积的材料。这种技术得到了广泛的应用，现在仍在使用的作为静电复印中光敏元件的硒鼓上的富硒混合物就是用这种方法制得的。

• p. 390 •

然面，这种技术在使用中也产生许多复杂的问题，一个方面就是不均匀蒸发问题，由于(非化合物的)多组分熔体中各种组分的熔点不同，蒸气压也不一样，因面有不同的蒸发速率。结果，薄膜的化学成分与熔体有很大的不同，并且在薄膜厚度方向上也有很大的差异。对于那些同时含有低熔点和高熔点元素的材料，如具有电子开关性能的、称作 STAG (Si-Te-As-Ge)合金，这个问题将进一步加剧。为了解决这个问题，或许得使用所谓的“瞬间”蒸发，它将要蒸发的材料粉末从一个漏斗中加到一个非常热的灯丝上，这种材料就立刻被蒸发；由于在这个过程中熔体-气相平衡还没有建立，不同蒸发速率的影响就可减到最小。

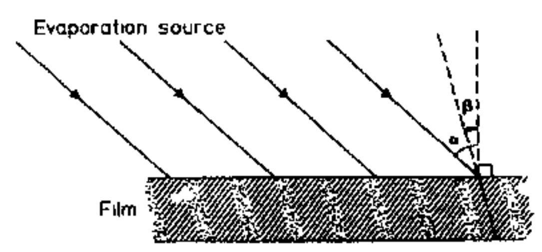



图 7-9 斜入射角蒸发的薄膜柱形生长形态形成的示意图。注意柱的方向并不平行于蒸气束的方向

当蒸发薄膜是以倾斜入射角沉积时，将引起更加复杂的问题，在某些情况下(尤其是基体上吸附原子迁移率趋于最小时)，这可能造成结构上的不均匀。在倾斜入射时，入射蒸气原子对基体的材料阴影作用会导致柱状生长形态的产生(见图 7-9)。通常，薄膜中柱的方向(与薄膜的法线成 $\beta$ 角)和蒸气束的方向(与薄膜法线成 $\alpha$ 角)互相是不平行的，并符合下面的经验公式(Leamy，1980)：

$$\tan\alpha = 2\tan\beta \tag{7-9}$$

在许多不同类型的蒸发材料中都发现了这种影响(见 Leamy 等人 1980 的综述)。在硫族化合物中，锗的硫族化合物这种情况特别普遍(Rajagopalan 等人，1980；Spence 和 Elliott，1989)，但奇怪的是在砷的硫族化合物中，这种情况似乎不是很明显。此外，随着蒸气束入射角 $\alpha$ 的增加，气孔率增加，密度也减小(Rajagopalan 等人，1982；Spence 和 Elliott，1989)。这种有柱状显微结构斜蒸发的硫族化合物薄膜显现了较强的光结构效应(见 7.5.4 节)。

在热(但非瞬间)蒸发过程中，最后一种复杂情况是可能会形成一些稳定的气相分子，而影响蒸发薄膜的最终组成和结构。如 $As_2S_3$ 熔体的平衡蒸气基本上是由 $As_4S_4$(和 $S_2$)分子组成，这在 7.2.1 节中已经提到过，类球形的 $As_4S_4$ 分子相对较为稳定，这样，作为 $As_2S_3$ 无定形蒸发膜实际上是由 $As_4S_4$ 分子聚合体所组成(Apling 等人，1977；Daniel 等人，1979，1980)。而且如果一些较轻的分子(如 $S_2$)在凝结到基体前就被抽走，这时薄膜的组成就与原来不同。这样蒸发得到的硫族化合物膜对热退火或光照射是不稳定的(见 7.5.4 节)，这些处理将使类笼 $As_4S_4$ 分子内的键断裂，然后键重组形成更接近交错连接的结构(Nemanich 等人，1979)。

• p. 391 •

溅射技术也广泛用于制备无定形硫族化合物薄膜。此时，位于真空室中的靶材料(当其为如硫族化合物等的非金属材料时)和基体间要加一个射频电场，真空室内要充约 10mTorr 的低压惰性气体(如 Ar)。等离子体出现后，离子就被电场加速轰击到靶材上，从靶材溅射出物质然后就凝聚在基体上，这种技术的优点是对多组分系统其沉积速率差异要比前面的蒸发技术小得多，因此射频溅射就被用于制备 STAG 和类似组分的硫族化合物薄膜。此外，这种技术还可应用于反应溅射，即当反应气体(如氢气)被引入到溅射室中，它们就能与从靶材溅射出来的物质发生化学反应，并结合到生长的薄膜中。

最后，另一种能用来沉积薄膜的技术是化学气相沉积(CVD)。在它的最简单形式中，位于蒸气相中原材料在热反应管内或在热基体上热分解或发生反应。这些反应可以是均相的(如气相成核)，或非均相的(如发生在基体的表面)。它的一种变体采用等离子增强(PECVD)或辉光放电分解，在这里反应的驱动力是等离子激发，而不是热能。用 PECVD 方法制备硫族化合物材料也有一些报道，如 $H_2S$ 或 $H_2Se$ 与 $AsH_3$ 的混合物采用辉光放电分解分别制得 $As_2S_3:H$ 或 $As_2Se_3:H$ 薄膜(Smid 和 Fritzsche，1980)，以及用 $GeCl_4$ 和 $Se_2Cl_2$ 制得的 Ge-Se 薄膜等(Blanc 和 Wilson，1985)。

### 7.2.3 其它制备方法

还有一些其它的技术可用来制备无定形的硫族化合物材料，其中许多还仅属于学术上兴趣。像研磨这样简单的作用可能会产生足够的剪切应力，使晶体，如 $GeSe_2$ 转变为无定形相。溶液中反应产生的固体沉淀可能也会是无定形的。例如，$H_2S$ 气体通过含有稀盐酸的 $As_2O_3$ 溶液可形成无定形 $As_2S_3$。同样，无定形 $WS_3$ 和无定形 $MoS_3$ 粉末可以通过热分解四硫代钨酸铵（Deroide，1986）或连四硫代钼酸铵（Bhattacharya 等，1979），或通过这些化合物的溶液在酸催化下分解来制得。最后，硫族化合物薄膜已用旋转镀膜法制得，它是将基板放到溶解在合适溶剂的硫族化合物材料的溶液中，然后快速转动基板，产生很薄的液体薄膜，溶剂蒸发掉后，剩下就是固态的硫族化合物薄膜。这种技术已被 Hajto 等人（1987）应用于用无水 n-正丙胺作溶剂来制备无定形 $As_2S_3$ 薄膜。

## 7.3 结　　构

### 7.3.1 定义

为了合理地讨论无定形硫族化合物材料的结构，有必要在开始就勾画出能表示结构特征的框架。为此，根据 Elliott（1990 年）所提出的图解，在三个不同尺度上来考虑它的结构（可参照第 4 章和这个系列的第 1 卷）。

#### 7.3.1.1 短程有序

在像硫族化合物材料这种由强方向性共价键组合的无定形材料中，短程有序可以用意义更明确的配位多面体来定义（见图 7-10）。这样，描述拓扑学上的短程有序所需的参数是围绕 $i$ 型中心原子最邻近 $j$ 的类型和数目 $N_i$、最邻近的键长 $r_{ij}$、对应于原子 $i$ 的键角 $\theta_i$ 及以 $j$ 原子为原点时所相应量 $N_i$ 和 $\theta_j$。这样，这个描述就涉及到分别与 $r_{ij}$和 $\theta_j$ 有关的二元函数和三元函数。要指出的是在短程有序的这种描述中是没有提到配位多面体的连接方式（例如共角、共边、共面），配位多面体的连接形式主要决定了中程有序的类型和范围（7.3.1.2 节）。

• p. 392 •

如果其化学短程有序程度也需描述的话，即当不同类型的原子构成以给定原子为中心的配位多面体时，则还需要一个附加的参数。例如，对非化学剂量组成，其过量原子必须以错键，即同极键方式连接（在没有配位和价态的变化时），从而破坏了在化学计量化合物中的化学有序性（即多极键），因而这里相关的参数是与错键成比例的。

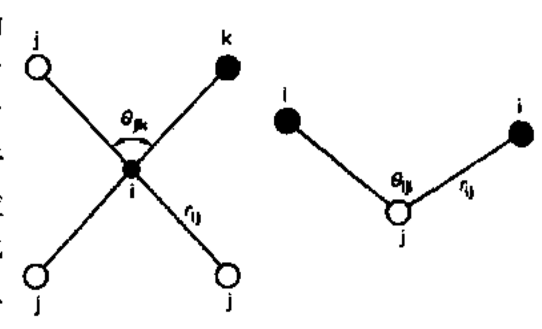


图 7-10　配位多面体中共价材料的短程有序

与化学短程有序有关的一种类型是在给定中心原子周围的配位体中不同类型的原子实际上是同一元素，但它们可能具有不同的

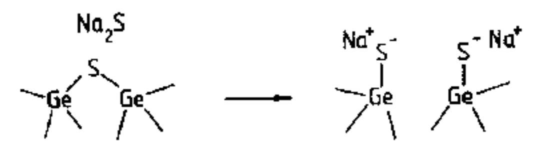



图 7-11　$Na_2S$-$GeS_2$ 玻璃中非桥硫族原子格位形成示意图

电荷、键的连接等。这样的一个例子是当引入如碱金属离子或 $Ag^+$ 离子等带电荷的修饰体原子时，非桥配位场就会引入本来完全键合的结构中。硫族(或氧)原子能起这种非桥格位的作用，这时它们被简单地配位，(形式上)带一个单位的负电荷(见图 7-11)。这种格位在一个完美连接的无定形结构中也可看作是缺陷(看 7.4 节)，用 $Q_n$ 来表示($Q_n$ 最早用于描述含修饰体的硅酸盐玻璃中非桥氧格位)。这里 $n$ 是中心原子周围桥配位场的数目，如对Ⅳ—Ⅵ材料 $0<n<4$，对于Ⅴ—Ⅵ材料 $0<n<3$。

对于二元混合物系统 $A_xB_{1-x}$，共价系统中的化学有序问题可最简单地描述为：假如 $A$，$B$ 元素分别是周期表的第 $a$，$b$ 族，按 $8-N$ 规则(忽略悬键等任何配位缺陷的作用)它们的配位数分别是 $n_a=8-a$，$n_b=8-b$。在任意组成的二元系统中 $A—A$，$A—B$ 和 $B—B$ 键通常是可以共存的，两种极端模型可以描述这种键类型的分布(Lucovsky 等，1977)。

· p. 393 ·

一种是无序共价网络模型(RCN)，它完全以统计的方法来处理这种键类型分布，键类型分布仅由局部配位数 $n_a$ 和 $n_b$ 以及浓度 $x$ 来决定，并忽略任何优先顺序效应(例如由于键能的不同所引起的)，因此无序共价网络模型认为 $A—A$，$A—B$ 和 $B—B$ 键存在于除 $x=0$ 和 $x=1$ 以外的所有成分中。这样对于 4∶2的混合物(例如 $A$=Ge，$B$=Se)而言，这种无序共价网络模型按下述关系预测各类键的数量(Lucovsky 等人，1977)：

$$N_{AA}=4(1-x^2)/(2-x) \quad (7\text{-}10a)$$

$$N_{AB}=4x(1-x)/(2-x) \quad (7\text{-}10b)$$

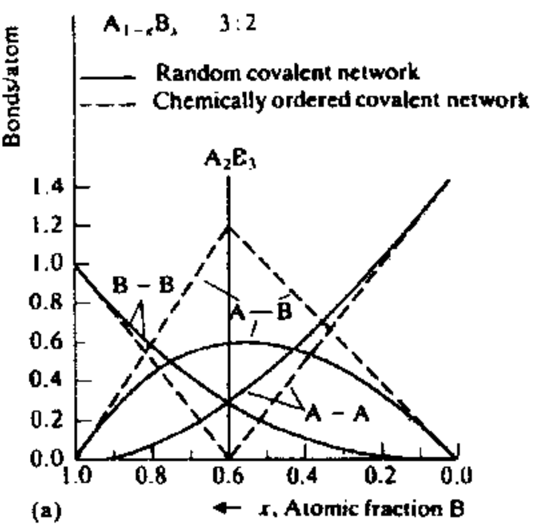
$$N_{BB}=x^2/(2-x) \quad (7\text{-}10c)$$

这个系统及 3∶2(如 $As_xSe_{1-x}$)系统键的统计数如图 7-12 所示。

另一种模型是化学有序网络模型(CON)，在这种模型中，$A—B$ 异极键占主要地位，完全的化学有序相出现在化学计量的组成中：

$$x_c=n_a/(n_a+n_b) \quad (7\text{-}11)$$

(例如在 $As_2Se_3$，$GeS_2$)。与无序共价网络模型不同，对于富 $A$ 成分($1>x>x_c$)只有 $A—A$ 和 $A—B$ 键，而当 $0<x<x_c$ 则只有 $B—B$ 和 $A—B$ 键。这样用化学有序网络模型在



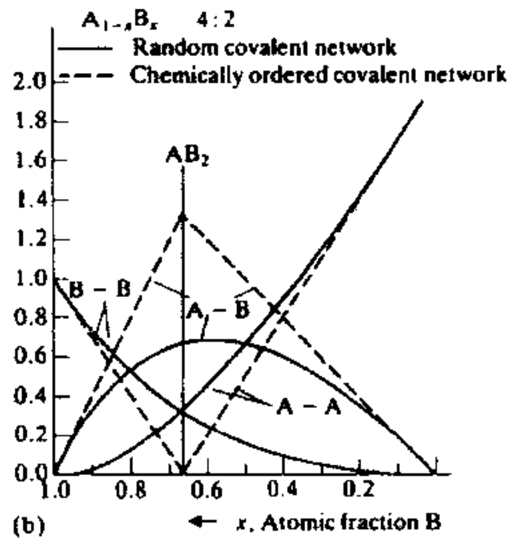




图 7-12　(a)3∶2 网络(如 $As_2Se_3$)；(b)4∶2 网络(如 $SiO_2$)中键统计分布(Elliott，1990)

4：2混合物中键统计分布对富 $A$ 区域就是

$$N_{AA} = 2 - 3x \tag{7-12a}$$

$$N_{AB} = 2x \tag{7-12b}$$

$$N_{BB} = 0 \tag{7-12c}$$

而对富 $B$ 区域：

$$N_{AA} = 0 \tag{7-13a}$$

$$N_{AB} = 4(1 - x) \tag{7-13b}$$

$$N_{BB} = 3x - 2 \tag{7-13c}$$

这些键计算统计连同那些 3：2 网络中键计算统计已表示在图 7-12 中。

#### 7.3.1.2 中程有序

无定形材料中的中程有序(MRO)是目前引起争论的一个问题，甚至对其定义也有诸多争议(Elliott，1987；Galeener，1988；Cervinka，1987；Lucovsky，1987)，而实验上中程有序也是非常难以研究的课题。在这里，我们采用由 Elliott(1987，1990)提出的中程有序定义。简单地说，它是在短程有序范围(见 7.3.1.1 节)之上约 5—20Å 的长度范围内最高程度的结构组合。实际上，尤其是对共价材料按着长度范围可方便地将中程有序划分成三个类别。

• p. 394 •

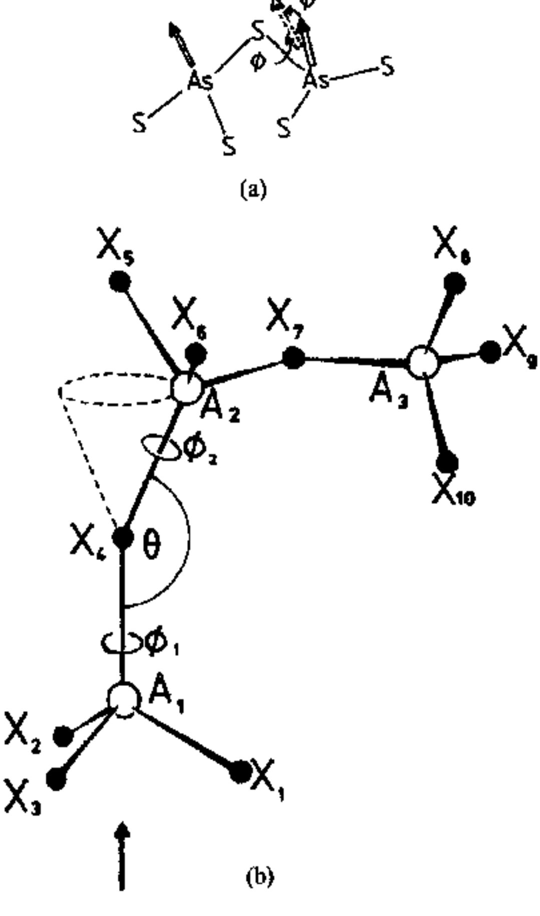



图 7-13 共价网络中的二面角。(a)二面角 $\phi$ 是以两个相邻多面体间旋转相关角为特征来定义的；(b)相邻二面角间的关系

在最小长度范围内(约 3—5Å)短距离中程有序(SRMRO)涉及上述短程有序中基本结构单元形成的配位多面体对之间的连接型式和相对取向。如果与相邻配位多面体对相对取向有关的自由度在某些方面被限制，如当共边(或共面)连接时，短距离中程有序将是很明显的。即使在多面体单元以共角方式连接的情况下，虽然在原则上共用键的自由旋转是可以发生的，但某些取向比其它取向更易发生(如由于位阻效应)。如图 7-13(a)所定义的二面角(或扭转角)$\phi$ 是一个度量共价体系这种取向的结构参数。很显然这是一个四元函数(如图 7-13)。

在再大一点的长度范围(约 5--10Å)内，从分层次的意义上说，中程有序是由短距离中程有序的类型和程度所决定的，因此，这种中间范围的中程有序(IRMRO)就与相邻键的网面角对之间的关系有关，即它导致连接多面体间的三重关系，等价于五个

原子间的相互关系(如图 7-13(b))。表达这种两面角间的关系的一种简单方法涉及到两个有序参数:毗邻键的二个两面角的平均和($P_s$)和差($P_d$)(Luedtke 和 Landman,1989),即

$$P_s(\phi) = 2\int_0^{\phi_{max}} P(\phi')P(\phi - \phi')\mathrm{d}\phi' \tag{7-14a}$$

和

$$P_d(\phi) = 2\int_0^{\phi_{max}} P(\phi')P(\phi + \phi')\mathrm{d}\phi' \tag{7-14b}$$

这样,中间范围中程有序的明显程度是与位于意义明确的相关方向上的配位多位体的三重性相关的。这就自然产生了"超结构单元"这个概念(Elliott,1987b),它是由连接在一起的几个结构单元所构成,形成原子链或原子簇,且其比例远高于基于纯统计(无序)的预测值。

• p. 395 •

最后,约大于 10Å 的更大长度范围的长程中程有序(LRMRO)可能是与共价键合的无定形网络的局域维数有关。它可通过发现局部维度(约 10Å)来确证,这种维度可由结构的共价键中的键渗透,并忽略很弱的范德华键来刻画出。局部维数不是 3(相应于各向同性)可能是由两方面因素所引起:一是配位多面体间的连接方式或许会产生这种维度的减少(如在四面体共边连接产生了一维的链状结构中),或是由于在结构中引入网络调整体原子使网络解聚。

在无定形硫族化合物材料中所有这三种不同的中程有序以后都将被观察到。由于硫族原子的低配位引起的结构柔顺性,因面中程有序在这种系统中是相当普遍的。

#### 7.3.1.3 长程结构

尽管在无定形材料中没有长程(直线的)有序,然而在约 50—1000Å 的宏观范围内并非所有这些材料都是各向同性的。这种非均匀长程结构(LRS)的一个例子是斜蒸发膜的柱状显微结构(见 7.2.2 节)。

### 7.3.2 无定形硫族化合物材料结构的一般特性

在详细讨论各种硫族化合物材料结构之前,来说明这种材料的一些通性或许是非常有用的。如前所述,可以很方便地分成短程有序、中程有序和长程有序三个部分加以讨论。

#### 7.3.2.1 硫族化合物中的短程有序

在纯无定形硫族材料(C)或它们的混合物(表 7-1 的第一类)中,其基本结构单元是以单原子为基础的,因面其短程有序是相当明确的。在二元(或更多元)情况下则比较复杂,以非硫族原子为中心的配位多面体也可能存在。在 Ⅲ - Ⅵ 族玻璃($B_2S_3$)中,其结构单元是 $BS_{3/2}$ 平面三角体。这已被 $B^{11}$ 的核磁共振研究所证实(Rubinstein,1976; Hürter 等人,1985)。Ⅴ - Ⅵ 族玻璃(如 $As_2S_3$)的结构单元也是三角体,但它是金字塔的(如 $AsS_{3/2}$),Ⅴ 族原子位于三个硫原子所形成平面的上方,这种几何形状已由 X 射线衍射来确证(例如 Cervinka 和 Hruby,1982)。对 Ⅳ - Ⅵ 系统材料例如 $GeSe_2$,其多面体结构单元是以 Ⅳ 族元素

为中心的四面体，如 $GeSe_{4/2}$，这种几何结构是与非弹性核散射测量所确定的振动特性(Walter 等人，1988)相一致的，这可从振动频率与 $GeBr_4$ 分子相当的 $GeSe_{4/2}$ 四面体本质振动上的去耦(类分子)激发来理解。

• p. 396 •

上面，我们一直假定这些材料是完全化学有序的，多面体单元的每个顶点都被一个硫族原子所占有，它起着连接两个单元的桥梁作用。在更复杂的系统中(如三元系统)或那些含有"错键"的系统中，多面体单元类型常常保持不变，但在顶点上的硫族原子被其它原子所替代，使单元的局部连接性发生了变化。然而在某些情况下，网络调整阳离子的引入使得结构单元几何形状发生了一些变化。$B_2S_3$ 玻璃就是其中的一个例子，$Li^+$ 或 $Tl^+$ 离子的引入使得 B 的配位由平面三角体变为四面体(Eckert，1989)，这与相应的硼酸盐系统完全一致。

#### 7.3.2.2 硫族化合物中的中程有序

如 7.3.1.2 节所述，由于硫族原子配位数较低(二配位)，在无定形硫族化合物材料中中程有序一般是很普遍的。这使其交叉连接程度相当低，以致三维各向同性的结构也不一定存在，而可能形成一些超结构单元。然而要定量地研究玻璃中中程有序的类型和程度是相当困难的。一般对原子对关系相当敏感的技术，如衍射、EXAFS 等对中程有序则不够灵敏，而如振动谱(如拉曼散射)等研究几个原子集体行为的一些技术在研究中程有序方面却显得更有用。

然而硫族化合物材料衍射结果的某一方面认为是与中程有序有关。这就是在结构因子 $S(Q)$ 中的"第一个尖的衍射峰"(FSDP)或"预峰"。在无定形硫族化合物中这个峰总是在散射矢量 $Q\approx1\,\text{Å}^{-1}$ 处发生。由于在包括和忽略这个峰的 $S(Q)$ 的傅里叶转换产生了本质上可忽略的真实空间相关函数，这个特性被称之为预峰。这个峰不包含反映短程有序的结构信息，面与精细的中程有序结构排列有关。

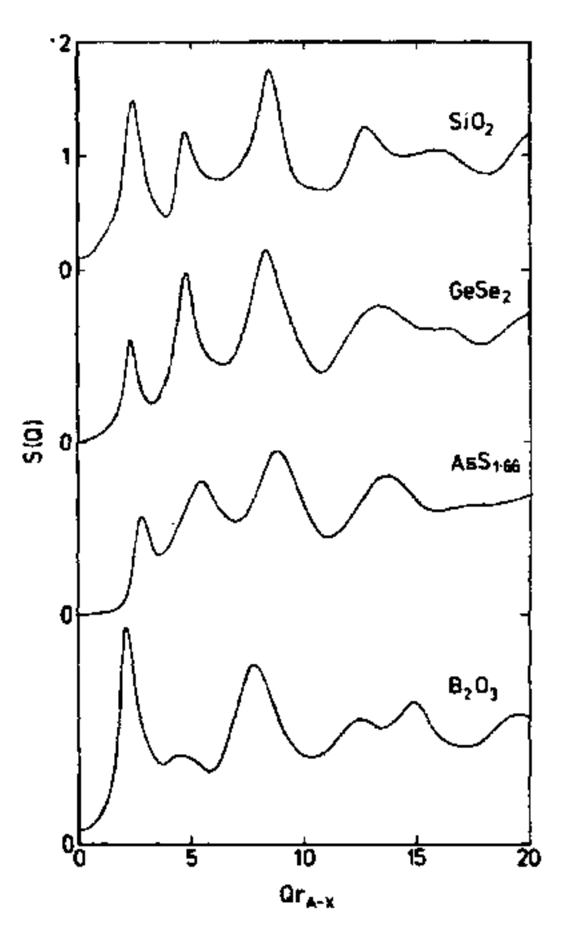



图 7-14　氧化物玻璃和硫族化合物玻璃结构因子 $S(Q)$ 的实验值与约化变量 $Qr_{A-X}$ 的关系，这里 $r_{A-X}$ 是 $A$ 和 $X$ 原子的最近邻键长

FSDP 在许多方面是反常的，这可在很多混合的硫族化合物无定形材料如 $As_2S_3$，$As_2Se_3$，$GeS_2$，$GeSe_2$ 和相应的氧化物，及无定形磷和无定形砷中观察到，但在纯硫族无定形 Se 和 Ge 或 Si 中是没有反常的。硫族化合物材料(及 As 和 P)FSDP 的位置是在 $Q_1\approx1\,\text{Å}^{-1}$ 处，而氧化物材料则相对要大些

($Q_1 \approx 1.5 Å^{-1}$)。然而,如果把结构因子对约化变量 $Qr_1$ 作图,这里 $r_1$ 是最近邻键长,则硫族化合物和氧化物材料的 FSDP 大约在相同值,即 $Q_1r_1 \approx 2.5$ 处出现类似的下降(Wright 等,1985)(见图 7-14),这或许是共同起源的一种表示。

• p. 397 •

在 $S(Q)$的所有峰中,仅有 FSDP 显示了与温度压力有关的反常行为。在无定形 $As_2S_3$ (Busse, 1984), $As_2Se_3$ (Busse 和 Nagel, 1981)、$GeS_2$ (Lin, 1984) 和 $SiO_2$ (Soklakov 和 Nechaeva, 1967)中,FDSP 的强度随温度的增加而增加(而 $S(Q)$的所有其它峰的峰强度都是按 Debye-Waller 因子的正常行为随温度增加而减小)。的确,即使在如 $GeSe_2$ 等的液态硫族化合物材料中也仍是如此(见图 7-15)(Uemura 等,1978;Susman 等,1988)。在无定形硫族化合物材料中,压力也产生反常的 FSDP 行为(Tanaka,1987,1989a);当压力增加时,它的强度减小,峰位置向高 $Q$ 值方向移动(见图 7-16)。

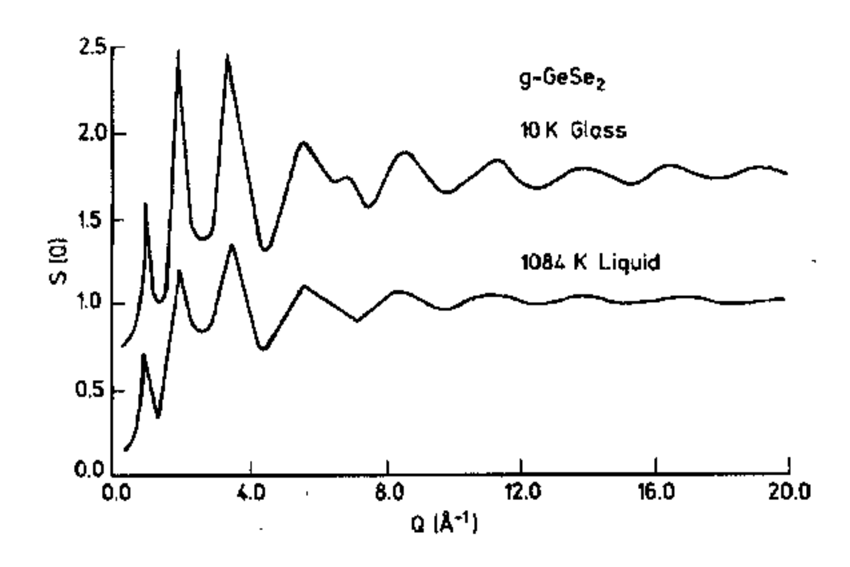



图 7-15 玻璃态和液态 $GeSe_2$ 的结构因子 $S(Q)$(Susman 等人,1988)

• p. 398 •

在某些类型的硫族化合物玻璃如 $GeC_2$,$As_2C_3$ 中,FSDP 的强度随硫族原子(C)数目的减少而增加(Susman 等,1988)。此外,阳离子-阳离子间相互关系似乎对 FSDP 起着决定作用;无定形 $GeS_2$ 反常的 X 射线散射结果表明 FSDP 的强度主要是由以 Ge 为中心的相互作用(Ge-Ge、Ge-Se)所决定的(Fuoss 等,1981)。

对共价玻璃中 FSDP 的结构起源仍有许多争议,也提出了许多解释,依据 $S(Q)$中峰所假定的缘由可将它们分成两类。

一种模型是假定 FSDP 是与 $S(Q)$的其它峰无关的,即它作为在由代表中程有序的实空间中的(准)周期相关函数所引起的复空间中的单一的傅里叶组元。由实空间振荡中振幅衰减所引起 $S(Q)$预峰的宽度,和反映衍射线展宽和晶体大小关系的 Debye-Scherer 方程可用于提供 FSDP 峰宽 $\Delta Q$ 和 $D$ 间的关系,这里 $D$ 是在实空间中周期性得以维持的特征相关长度,其值为

$$D \approx 2\pi/\Delta Q \tag{7-15a}$$

在 $D \approx 20—30$ Å 范围的相关长度可利用此式由 FSDP 的宽度推导出。另外 FSDP 在这个

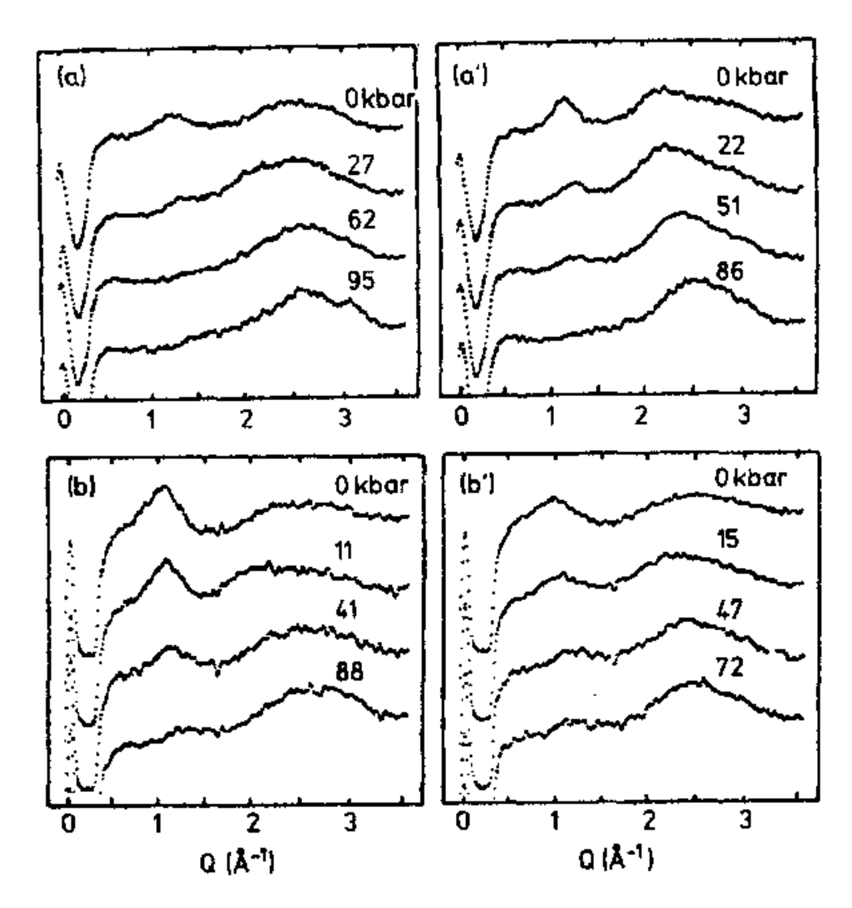


图 7-16　无定形 $As_2S_3$(a)、$GeSe_2$(b)材料的 X-射线衍射与压力的关系
(a)块状玻璃；(a')薄膜；(b)块状玻璃；(b')薄膜

图中的位置也可从实空间中的周期性通过下式来确定：

$$d \approx 2\pi/Q_1 \tag{7-15b}$$

这里 $d$ 是空间重复距离，当 $Q_1 \approx Å^{-1}$意味着重复距离 $d \approx 5$～6Å。

· p. 399 ·

基于在其结构中或多或少存在着有序结构排列的微晶或准晶体的这个模型是有吸引力的，这是因为许多硫族化合物晶体是层状材料，重复元素被认为是在层间存在，并假定在无定形相中仍继续保持(例如 Vaipolin 和 Porai-Koshits，1963；Leadbetter 和 Apling，1974；Busse，1984)。涉及层间相互关系图的各种变体也被提出来了，如涉及挤压层的(Tanaka，1988)，以及 Cervinka(1988)所提出的，他假定在二个或五个被连接的(有效地形成层的)配位多面体间的组合对某些特定方向上会发生平行排列。

FSDP 的第二种解释是用簇概念的观点，在傅里叶项中，它实际是上面模型的变换。在最简单的情况下，在实空间内表征中程有序的 $r_m$ 处有一个单(宽)峰。其在反空间中产生一个强烈衰减的正弦函数，面观测到的 FSDP 仅是第一最强峰。这样，在这个模型中，FSDP 自身是没有结构意义的[参见式(7-15)]。这种方法与用于解释液体分子(如 $CCl_4$)散射的模型相类似。在这种情况下，测量到的总的结构因子可写成两部分的和：

$$S(Q) = f_m(Q) + D_m(Q) \tag{7-16}$$

这里 $D_m(Q)$是分子堆积的结构因子，它用于描述来自平均间隔为 $r_m$ 的结构(分子)体的中

子或 X 射线散射所引起的分子间干涉，而 $f_m(Q)$是分子形成因子，描述了分子内散射。在 $Q$ 值较小时，$D_m(Q)$是主要的。由于 $r_m$ 值波动很大使 $D_m(Q)$强烈衰减，而 $f_m(Q)$衰减则要小得多（因为在分子内共价键键长的波动要比 $r_m$ 的小得多），因此在高 $Q$ 值时，$f_m(Q)$是主要的。

由 Moss 和 Price（1985）以及 Fowler 和 Elliott（1987）提出的关于无定形硫族化合物簇的概念，或许还与配位多面体的堆积有关（尽管精确的簇的概念还没有确定）。Veprek 和 Beyeler（1981）进一步提出，虽然 FSDP 或许来自于许多实空间相关函数的傅里叶组元，但它可能是与低原子占有的区域有关，低原子占有是由超过短程有序相互作用（与配位多面体的堆积以及它们间的空隙有关）的半径分布函数的最小值来表征。但是 As-S 材料的蒸发薄膜对 FSDP 的簇成因提供了一个无可争议的例子。这些材料含有准球形 $As_4S_4$ 分子（见 7.2.2 节），其衍射图形中非常强的 FSDP 令人信服地解释了由这种簇引起的散射（Wright 等人，1985）。

虽然从层的准有序堆积引起的散射来解释 FSDP 是很吸引人的，但由于存在着下面一些原因，它不可能是一种普遍的解答：FSDP 基本上在同一个约化配位值（$Qr_1$）处出现，即使是对那些无论在晶相中还是非晶相中都无层状结构证据的（如 $SiO_2$）也是如此；其次，超过相关长度 $D\approx20$ Å 层的准规则堆积在液态下将不再存在；最后，如果这种层的准微晶堆积要出现在玻璃相中，在结构因子 $S(Q)$ 中将可观察到更多的峰（Wright 等人，1987）。相反，在结构中缺少如 $As_4S_4$ 那种明确的分子形式时，那是很难用簇与某一特定结构发生联系。例如，这样的簇不可能仅与配位多面体自身有关，但或许可以用已占用的空间，即某一配位多面体的周围、由立体效应产生的填隙空间来定义（参见如 Galeener，1985）。

• p. 400 •

在有关无定形硫族化合物材料中程有序一般特性的这节的最后，应注意与结构局部维度有关的实验数据。在Ⅳ-Ⅵ族材料中，其配位多面体是以第Ⅳ族元素为中心的四面体，在保持硫族元素二配位的同时，这些结构单元共点和共边连接都是有可能的（如图 7-17），而且这两种连接类型都在此系统的晶态化合物中被发现以各种比例存在。硅氧

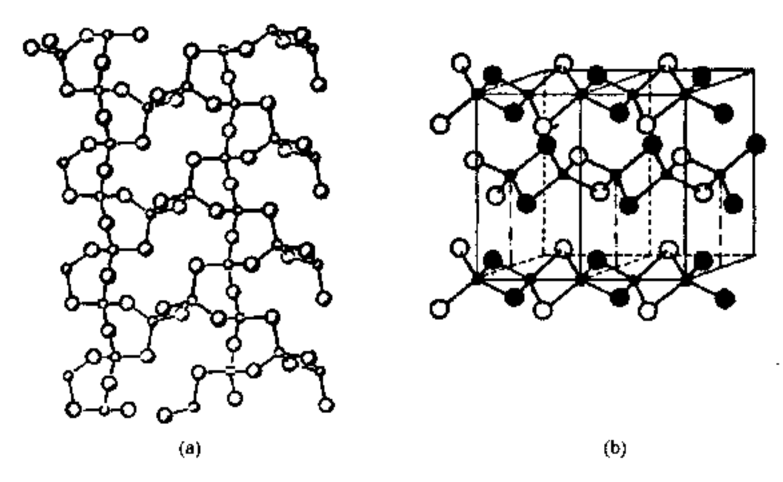



图 7-17 (a)$GeSe_2$ 晶体结构，共边和共角连接四面体形成的层状结构；(b)$SiSe_2$ 晶体结构，共边连接四面体形成的一维链状结构

($SiO_2$)和锗氧($GeO_2$)中只有共角四面体出现,因此产生了三维共价键的结构。而在 $GeSe_2$ 和 $GeS_2$ 晶体中,也出现一定比例的共边连接,结果出现二维的层状结构(见图 7-17a)。对于 $SiSe_2$ 和 $SiS_2$ 晶体,仅存在共边连接,因而是一维的或链状结构(见图 7-17b)。与这些材料相对应的玻璃相结构相信也包含类似的结构单元。因此在一维或二维结构的无定形硅和锗的硫族化合物的化学键中分别有链间或层间范德华成分。砷的硫族化合物的结构也是如此,因为三角锥配位也可看作层状结构(见图 7-3b)。这与以共价键为主的三维结构材料(如 Ge 或 $SiO_2$),情况则恰恰相反。

• p. 401 •

低维材料这种弱的范德瓦耳斯力作用,可以用压力作为探针来研究。硫族化合物材料中光吸收边与压力的关系已进行了广泛的测量(见如 Bassonetal 等,1981)。图 7-18 给出了 Tanaka 的一些实验结果,可以看出,无论是无定形或晶态的硫族材料,和砷、锗的硫族化合物都显示了随压力增加光带隙的明显红移,其原因是链或层之间的空间的优先压缩;由于同硫族原子相关的充满的孤对 p 轨道间的相互排斥作用(重叠)的增加,使得价带顶部和导带底部加宽增加,因而带隙减小。相反,晶态 Ge 或无定形 Si∶H 光带隙的压力系数基本为零,反映了这些三维材料较低的可压缩性。

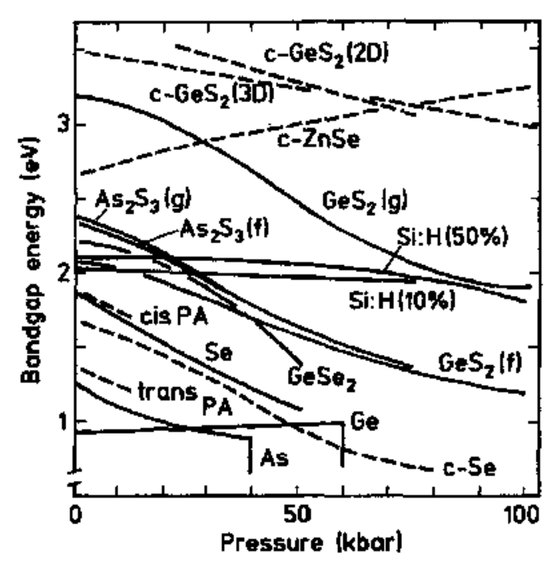


图 7-18 玻璃(g)、无定形薄膜(f)和晶态半导体(c)光带隙与压力间的关系(Tanaka,1989a)。$GeS_2$ 晶体具有二维(2D)和三维(3D)结构(PA 是聚乙炔的缩写)

### 7.3.3 特定的无定形硫族化合物材料的结构

在这一节,我们将按照 7.1.1 节中表 7-1 的分类来讨论特定的硫族化合物材料的结构。

#### 7.3.3.1 纯硫族材料的结构

由于硫族元素一般都是二配位,它们所形成的结构构形基本上就被限制于环状或链状,在结构中这些构形通过范德华力结合在一起。无定形硫族材料结构中环和链比例的确定长期以来一直是个有争议的问题。

• p. 402 •

硫,已经知道它的几种晶态同素异形体,每一种都是以 $S_8$ 环(环辛硫)的堆积为基础。高温结构在 388K 下熔化成由单个 $S_8$ 环组成的低黏度液体;在所谓的 λ 转变点(433K),环开始断裂,形成由长聚合链($10^5$—$10^6$ 个原子)组成的高黏度液体(Myers 和 Felty,1967)。玻璃态硫可以从 λ 点以上的熔体淬冷得到;然而,由于其低的 $T_g$ 温度($T_g$=246K),影响了对这种材料的广泛研究,对玻璃态硫先后进行了三种结构模型的研究:早期由 Malaurent 和 Dixmier(1977)进行的模拟是基于自由旋转链模型(这个模型中二面角

是没有限制)，后来 Popescu(1987)对液态和玻璃态硫的结构按两种模型进行了模拟，一种是链的松堆积，另一种是 $S_8$ 环的堆积，并假定最近邻键长 $r_1=2.07$ Å，键角 $\theta=108°$；并推测玻璃相的结构是由这两种结构组态的混合物所组成，尽管所引用的实验数据是非常老的(Tompson 和 Gingrich，1959)。此外，Stillinger 等人(1986)用分子动力学对液态下环辛硫进行了模拟，提出了在液态开始出现时进行淬冷形成的无定形固体的结构。近来，Winter 等人(1990)对在液氮中淬冷制得的玻璃态硫进行了高分辨率中子散射研究，发现尽管玻璃相的 RDF 实验值在很多细节上与 Stillinger 等(1986)的分子动力学 $S_8$ 模型有差异，但熔体和淬冷玻璃结构是非常相似的，其键长都为 2.06 Å。这表明，正如预想那样，玻璃的结构是由相当大比例的链所组成。

对无定形(和液态)硒的结构所做的研究要比硫多得多，Andonov(1982)和 Corb 等人(1982)都对这方面作了综述。它存在着四种晶型：最稳定的三方(或六方)形式是由在平行方向上堆积的螺旋链所组成，$\alpha$ 和 $\beta$ 单斜形式是由堆积方式不同的 $Se_8$[1]环所组成；在所有情况下，键长约为 2.32 Å，键角 $\theta\approx105°$。区分其各种同质多型体的是两面角，或更具体的说是相邻二面角间的相关性。图 7-19 表示 $\phi$ 是如何按着四原子关系来确定的，对于各种晶体形式此二面角始终为 $\phi\approx102°$，图 7-19 也表示了两种不同的五原子可能构型，其可能性取决于两个相邻二面角间的相关系：如果连续的 $\phi$ 角的方向是固定的(＋＋＋或－－－)，则结果为反式构型，具有像链一样的右手螺旋或左手螺旋对称特性；另一方面，如果 $\phi$ 的相位是变更的，(＋－＋－等)，则结果为顺式构型，具有像环一样的对称，Misawa 和 Suzuki(1978)估计顺式构型比反式构型在能量上更稳定，能量差仅为 0.03eV/原子左右，这暗示着两种构型在玻璃相中可以共存。这种估计得到了比例为 5—10% 单体 $Se_8$ 环拉曼光谱弱的特征(Lucovsky 等，1967；Gorman，1976)和 $CS_2$ 中溶解性的研究(Briegleb，1929)的支持。

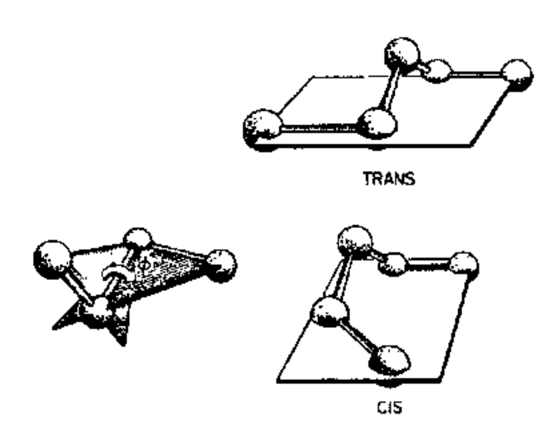


图 7-19　Se 链二面角 $\phi$ 的定义及顺式和反式的原子构型

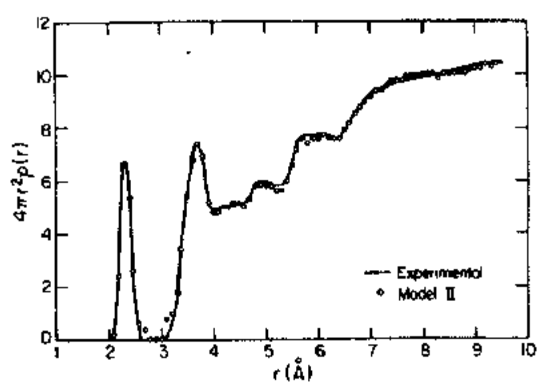


图 7-20　用准无序螺旋形模型预期的无定形 Se 的 RDF 和实验值比较(Corb 等，1982)

Corb 等(1982)根据 Wei 等(1982)的 X 射线衍射结果对无定形硒一种模型的研究表明，虽然这个 $\phi=102°$ 及大部分是反式构型的模型与实验数据有合理的吻合，但如果允许 $\phi$ 在平均值为 105°附近有一个较宽的分布，并且相邻二面角的相位关系有一定随意性则可得到更好的匹配。这个模型与 X 射线衍射数据的匹配见图 7-20，模型中 60% 是反式，

1) 原文为 $S_8$。——译者注

40%是顺式的构形，自由旋转链模型似乎不能给出满意的拟合。

• p.403 •

随着温度增加到在液相区的熔点(493K)以上时，可以预期，环-链平衡将向链状分子一方移动，并随温度增加，链的平均长度迅速减小。这种变化已经得到中子衍射测定(Edeling 和 Freyland，1981；Bellisent 和 Tourand，1980)以及 NMR 研究(Warren 和 Dupree，1980)的支持。硒比硫更容易通过熔体淬冷制得玻璃(Rawson，1967)，这或许是由于 $Se_8$ 环更不稳定。然而硒玻璃的 $T_g$ 温度也是很低的($T_g=303K$)。

与硫和硒不同，碲仅有一种晶型，这种三方晶系的变体是由平行排列的无限螺旋链堆积而成(类似三方硒)，其键长为 2.86Å，键角为 $\theta=102°$，在熔点 726K 以上，链结构开始断裂，断裂成的短链通过碲的三配位互相交错，最终形成金属熔体；最近 Menelle 等人(1987，1989)的中子散射测定表明最近邻配位数从刚超过熔点时的 $N_1\approx2.5$ 增加到 $T=1100K$ 时的 $N_1=3$。后来，液态碲的分子动力学结构模拟也证实了这一点(Hafner，1990)。想从高温低黏度(金属)熔体通过淬冷来得到碲玻璃是不可能的(Moffer 等，1964)，这可能是由于高温时最近邻配位数($N_1\approx3$)要比从束缚理论推导出来的形成玻璃的最佳配位数 $m_c=2.4$ 要大得多(见 7.2.1 节)。或许碲玻璃可以通过极快的淬冷刚超过熔点的高黏度液态碲来制得，这时 $N_1\approx2.5$。然而无定形碲薄膜可以通过气相沉积来制备，在薄膜中似乎也存在着链状结构(Ichikawa，1972)。

对于硫族元素混合物的一些结构研究已经展开，例如用中子衍射研究了 $Se_xTe_{1-x}$ (Bellisent 和 Tourand，1980)，发现无定形合金($1>x>0.6$)和混合液相($1>x>0.3$)都能很好地与链状模型相吻合，在这些材料中 Te 取代 Se 原子而维持其二配位，然而在更富含碲的混合液相中，三配位碲原子的影响是不容忽视的。最后，Se-Te 合金的一个令人感兴趣的特性是：如果将在无定形相上加高压产生的金属晶相($Se_{67}Te_{33}$)在 223K 下把压力骤然降到大气压，将形成有半导体特性的三方晶系，然而，当再加热到 300K 它又变成了无定形(Mushiage 等，1983)。

#### 7.3.3.2 V-Ⅵ族材料的结构

对这个系统研究最多的是以化学计量组成 $As_2S_3$、$As_2Se_3$、$As_2Te_3$ 为基础的砷硫族化合物材料。

• p.404 •

无定形 $As_2S_3$ 的结构，无论是块状玻璃还是无定形薄膜，Danial 等人(1979)都已研究过，实验数据如图 7-21 所示。尽管表面上看是相似的，但薄膜和玻璃的结构事实上还有许多大的差异。玻璃的结构无论是在化学上，还是在拓扑学上都比蒸发薄膜更有序；对于薄膜实空间相关函数(主要归于键长为 2.26Å 的 As—S 键)第一峰高 $r$ 侧的非对称性可以归因于大量 As—As 错键(键长约 2.5Å)的存在。化学计量玻璃的结构是与 8-$N$ 规则的预想相一致的(见图 7-3b)，以化学有序为主，As—S 键的键长为 2.28Å，As 和 S 原子的键角分别是 102°和 99.5°(Cervinka 和 Hruby，1982)。而薄膜的结构可以由含 As—As 同极键的类球 $As_4S_4$ 分子堆积得以较好地描述(Wright 等，1985)(见图 7-3c)，Yang 等人(1987)用 EXAFS 研究了 $As_xS_{1-x}$玻璃中这种类原子键的存在。

在化学计量 $As_2S_3$ 玻璃中，被破坏的化学有序问题，也就是同极键 As—As 和 S S

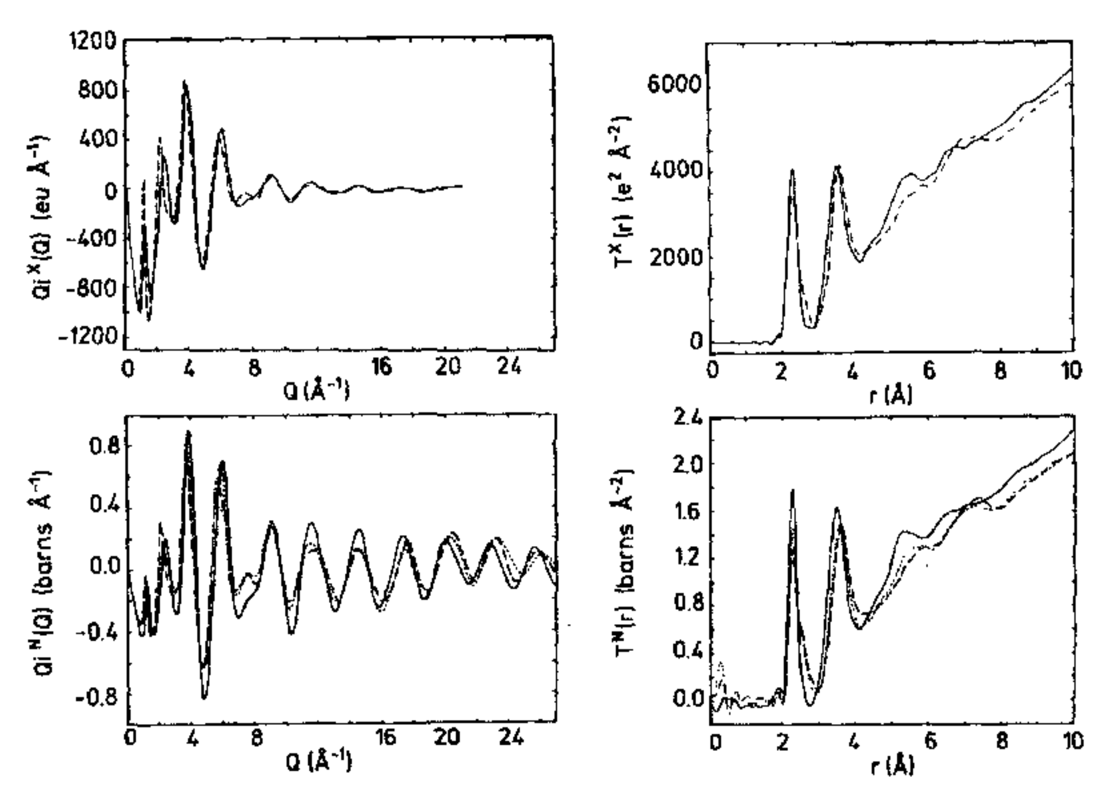



图 7-21 无定形 $As_2S_3$ 样品 X 射线(X)和中子(n)散射数据(Daniel 等人，1979)

——块状玻璃；－－－薄膜；……退火薄膜

的存在问题，已经得到广泛讨论。在化学计量材料中存在少量(—1%)同极键，现在看来已有不可争辩的证据。这个证据来自拉曼散射测量(Ewen 和 Owen，1980；Tanaka 等 1985)。在这些测量中，得到的 As—As 键的拉伸振动频率约为 $220cm^{-1}$，与 $AsS_{2/3}$单元中 As—S 键的振动频率($334cm^{-1}$)有明显不同。穆斯堡尔谱同样也证实了这一点(Boolchand 等，1986)，而且这种错键的浓度随熔体淬冷时温度的增加而显著地增加(Tanaka 等，1985)，同时 K-边 EXAFS 实验也表明：随淬冷温度的增加，最近邻(As—S)键长的静态无序也随之增加(Yang 等人，1987)。

· p. 405 ·

已建立了一些用于模拟玻璃态 $As_xS_{1-x}$结构的模型。具有完好化学有序和化学连接的计算机松散的球棍模型已用于模拟化学计量材料(Pfeiffer 等，1989)，包括原子在一个箱中无序堆积、结构弛豫和键重组等三个阶段以获得低能结构的一种模型(Fujiwara 等人，1981)，以及通过键的断裂和重组或已存在的连续无序网络的原子修饰而产生的各种模型(Fowler 和 Elliott，1987)也被用于模拟化学计量材料，而利用适用于非化学计量混合物的三步骤过程(Itoh 等，1982)和原子的 Monte Carlo 复位(Rechtin 等，1974；Renninger 等，1974)等模型都能与散射的实验数据很好吻合。尽管这些模型中还没有一个与实验数据非常一致，然而它们都指出有限制的局部层状结构仍保留着雌黄晶体层状结构的痕迹；然而，包含有类雌黄层的类微晶堆积也并不一定在 $Q_1 \approx 1.2 Å^{-1}$处出现 FDSP($As_2S_3$ 的 020 反射线接近这个值)，因为在许多没有这种准周期结构重复的模型中也能出现此 FDSP。

· p. 406 ·

最后，Pfeiffer 等(1989)从对着硫原子的二面角间的关系，分析了他们模型中的中程有序。在雌黄中有两种不同的S格位：一个出现于As和S原子交替的螺旋(H)排列中，对应于两个不同的二面角(68°，146°)；另一个位于两个不同螺旋线间桥的位置上(B)，所对应的两个两面角是相等的(163°，163°)。Pfeiffer 等(1989)在他们的模型中发现B和H格位略有优势(见图7-22)，表明了或许玻璃态 $As_2S_3$ 的结构仍保持着存在于晶体中的螺旋排列的遗迹，这是中程有序的一种表现。然而，在雌黄结构中存在两种不同的(被扭曲的)As格位，其可根据电子场梯度张量的两个不同对称参数 $\eta_a$，应用[75]As核四极共振(NQR)光谱得以鉴别(Rubinstein 和 Taylor，1974)。然而，对玻璃态 $As_2S_3$(和 $As_2Se_3$)进行相似的测量表明，事实上70%的格位是对称的，而仅30%的格位有与晶体雌黄相似的环境

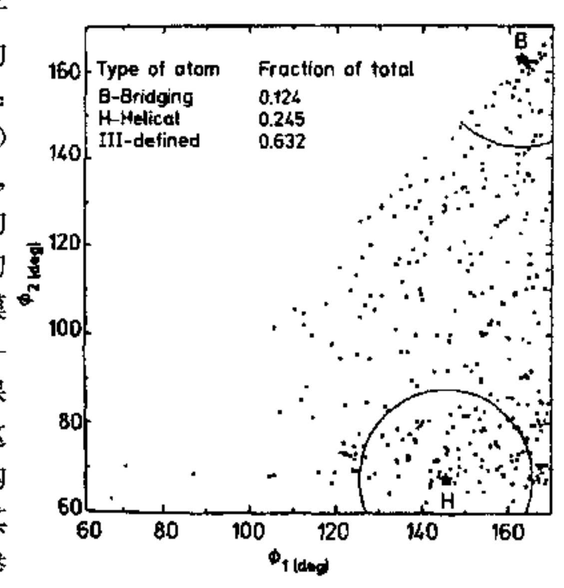



图7-22　在无定形 $As_2S_3$ 的CRN模型中硫原子两个二面角的相关图(Pfeiffer 等人，1989)。这里的二面角定义为沿着 $AsS_{3/2}$ 单元对称轴的以As原子为中心的矢量与沿着 $SAs_{2/3}$ 单元对称轴的以S原子为中心的矢量间的夹角。图中的B和H分别代表 $As_2S_3$ 结构中桥和螺旋S格位

(Szeftel 和 Alloul，1979)。这意味结构中相当大部分能用连续的无序网络模型来描述，而只有相当小的部分具有交错连接螺旋方式的中程有序。Phillips 等人(1980，1981)也提出在玻璃中存在着类似雌黄结构单元的中程有序。他们提出这种结构是由在雌黄中发现的，12个原子组成的环所组成，以链状的方式通过桥硫族原子及另外两个从链的连接处各自与靠近环另一侧的一个"筏"毗连的硫族原子(悬臂状)连接在一起。

玻璃态 $As_2Se_3$ 的结构或多或少是玻璃态 $As_2S_3$ 的类质同晶，正如与核四极共振研究(Szeftel 和 Alloul，1979)和X射线衍射数据(Cervinka 和 Hruby，1982)等所发现的那样，只是As—Se键长(2.43Å)相应地要比As—S的大些，与砷、硒原子对着的键角按推导要比As—S中要小些，分别为100°和95°(Cervinka 和 Hruby，1982)。Chen 等(1984)报道了在无定形 $As_2Se_3$ 蒸发膜中大范围的畴结构，它是直径一直到1000Å的多边形畴。也对混合硫族化合物系统 $As_2S_xSe_{3-x}$ 进行了[75]As核四极共振的测量(Treacy 等，1983)，研究发现硫替换硒后，基本结构单元是由 $AsS_{x/2}Se_{(3-x)/2}$ 锥所组成，没有明显的阴离子亚格位碎片存在的证据。

与在玻璃态和晶体中短程有序非常相似的硫和硒基硫族化合物材料相反，$As_2Te_3$ 的玻璃态和晶态结构是非常不同的：$As_2Te_3$ 晶体中含有被碲八面体配位的砷格位，而玻璃主要含 $AsTe_{3/2}$ 锥单元，其中As—Te键长为2.65Å，砷的键角为98°，碲键角在95—98°之间。这些结果是由X射线衍射研究(Cornet 和 Rossier，1973；Cervinka 和 Hruby，1982)、[75]As核四极共振(Szeftel 和 Alloul，1979)、[125]Te吸收(Faigel 等 1983)以及[129]I发射穆斯堡尔实验(Boolchand 等 1982a，b)得到的。然而也有一些证据表明在 $As_2Te_3$ 玻璃中某些碲原子是三配位的(Cornet 和 Rossier，1973；Boolchand 等，1982a，b)。对二元($As_2Se_3$)，

$(As_2Te_3)_{1-x}$玻璃系统做了$^{125}Te$和$^{129}I$的穆斯堡尔谱测量(Wells 和 Boolchand,1987),得到其化学有序被破坏,即硫族原子和硫族原子间"错键"存在的证据。Vazquez 等(1986)用 X 射线衍射对二元系统 $As_{0.2}Se_{0.5}Te_{0.3}$进行了研究,并用假定砷原子为三配位或四配位的 Monte Carlo 方法对结构进行拟合。

• p. 407 •

锑的硫族化合物的结构相对来说研究较少,Cervinka 和 Hruby(1982)对两种块状无定形 $Sb_2S_3$ 进行了 X 射线衍射研究,一种是通过快速(辊)淬冷所形成,另一种是通过化学反应技术所形成(用 $H_2S$ 通过 $SbCl_3$ 溶液生成的 $Sb_2S_3$ 沉淀)。在这两种情况下,发现了锑原子的三角锥配位(Sb—S 键键长为 2.50 Å),硫原子被两个锑原子所配位,锑的键角为 90°,硫的键角为 100.7°。这两种无定形的结构是非常相似的,它们的结构可理解为由 $SbS_{3/2}$三角锥结构单元组成的连续无序网络排列。后来,Dalba 等人(1989)也研究了无定形 $Sb_2S_3$(包括块状玻璃和薄膜)的 X 射线衍射和 EXAFS,他们对玻璃的发现与 Cervinka 和 Hruby(1982)的相一致。不同于以前一些研究(Zacharov 和 Gerasimenko,1972;Tatarinova,1972)的是,他们还发现玻璃和薄膜的结构是非常相似。Watanabe 等人(1983)研究了无定形 $Sb_xS_{100-x}$薄膜的拉曼散射。化学计量($x=0.4$)组成的薄膜在 170cm$^{-1}$处有一狭带,在 290cm$^{-1}$处出现宽带,随着硫含量的增加($x$ 的减小),后者的强度增加,而前者则减小。在 290cm$^{-1}$的带是由于 Sb—S 键的振动所引起(在 $SbS_{3/2}$单元中),而在 170cm$^{-1}$处的带归因于 Sb—Sb 键的振动;即使是在化学计量成分下,薄膜中的化学有序也已被破坏。

最后,我们讨论无定形磷硫族化合物材料的结构,从某种程度上说,它们具有可能是所有 V-Ⅵ族材料中最感兴趣的结构特性,因为它们具有形成 $P_4X_n$($n=3-10$; $X$=S,Se)类笼分子的倾向(见图 7-23)。如 7.2.1 节所提到,$P_xSe_{1-x}$系统有两个被化学计量成分 $P_4Se_3$($x=0.57$)所分隔的玻璃形成区,Ⅰ($0<x<0.52$)和Ⅱ($0.63<x<0.85$)。Price 等人(1985)利用中子衍射、EXAFS 和拉曼对Ⅰ区进行了研究,包括对 $x=0.4$ 和 0.5 两组成进行了 Se 同位素替换散射测量(Arai 等,1986)。Verrall 和 Elliott(1988,1989,1990)以及 Verrall 等(1988a)用中子衍射和 EXAFS 对Ⅰ区和Ⅱ区都进行了研究(其中Ⅰ区的结果与 Price 等(1984)的相一致),对Ⅱ区主要集中在 $P_2Se$ 成分附近,Price 等(1984)从富硒玻璃的中子衍射结果推测,在结构中随组成的不同可能在富硒玻璃母体中镶嵌有 $P_4Se_5$ 和 $P_4Se_3$ 分子。$P_{50}Se_{50}$玻璃的拉曼光谱也有许多 $P_4Se_3$ 分子的特征,这进一步支持了有一定比例的这种分子存在于这些玻璃结构中的假设;P—Se 玻璃幻角自旋核磁共振实验进一步提供了结构中有 $P_4Se_n$ 簇存在的依据(Lathrop 和 Eckert,1988;Eckert,

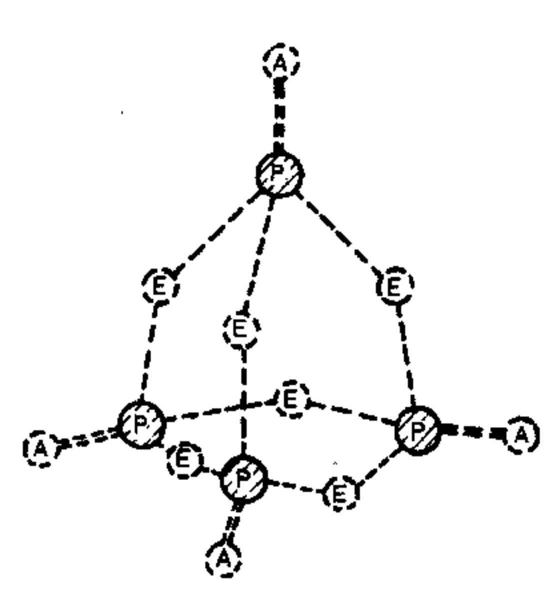



图 7-23　类笼分子 $P_4X_n$($X$=S,Se; $n$=0—10)结构排列示意图。硫族原子倾向于优先嵌入边(E)的位置,而不是双键的顶点(A)位置

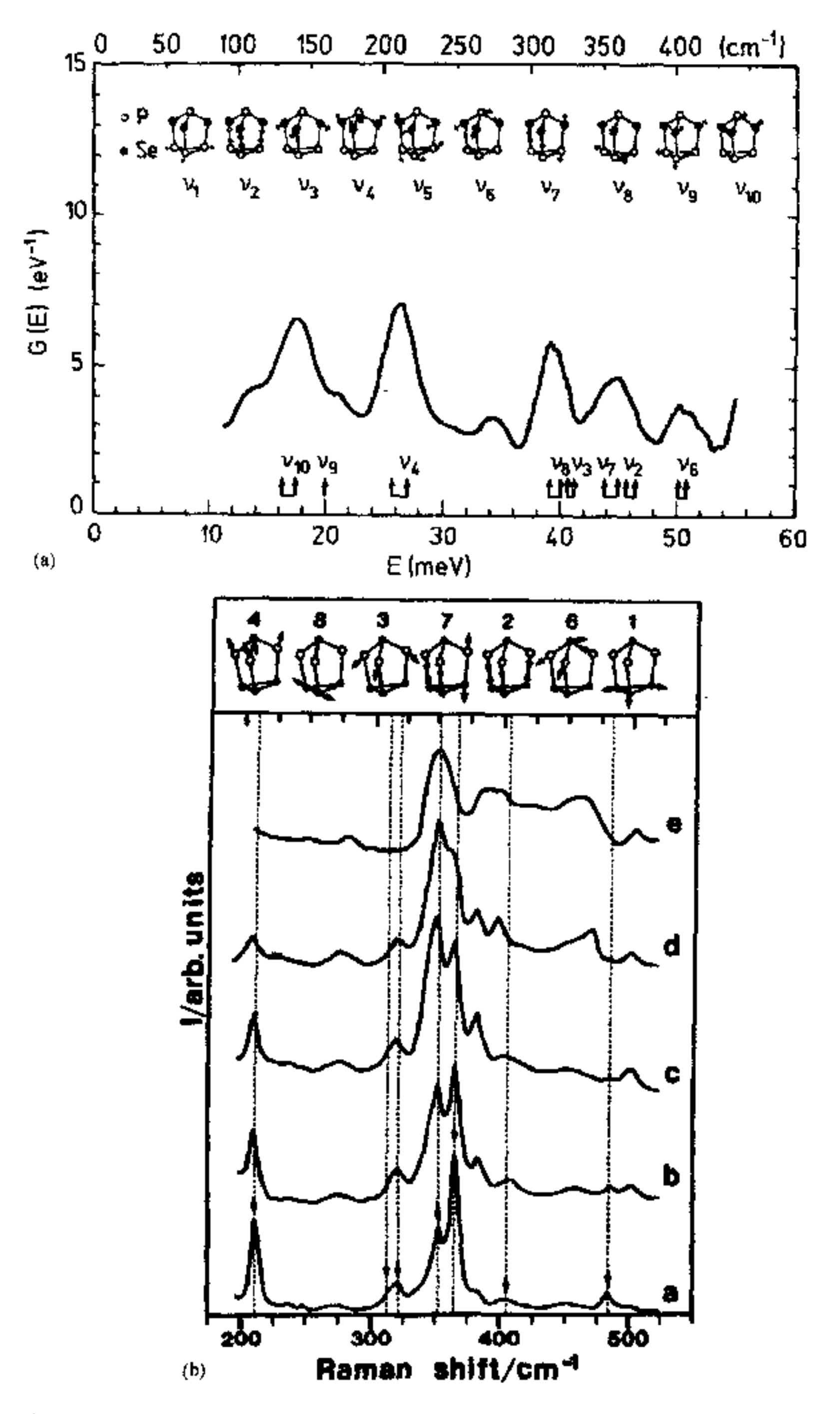



图 7-24 (a)由非弹性中子散射所测得的 $P_2Se$ 玻璃的态振动密度(Verrall 和 Elliott, 1980);(b)无定形 $P_xSe_{1-x}(0.67<x<1)$ 的拉曼光谱(Phillips 等,1989)二个图中都指出了 $P_4Se_3$ 分子的笼状振动模及由它们引起的特征谱

1989)。尤其是随着磷含量的减少,四面体格位磷(以双键与末端硒原子键合,即 $Se=PSe_{3/2}$)的比例大大增加(见图 7-25)。这也表明了在磷含量较低时,$P_4Se_{10}$簇的存在。

• p. 408 •

在 $P_2Se$ 玻璃中,绝大多数的研究表明它完全由 $P_4Se_3$ 分子(含有略过量的磷)构成的。

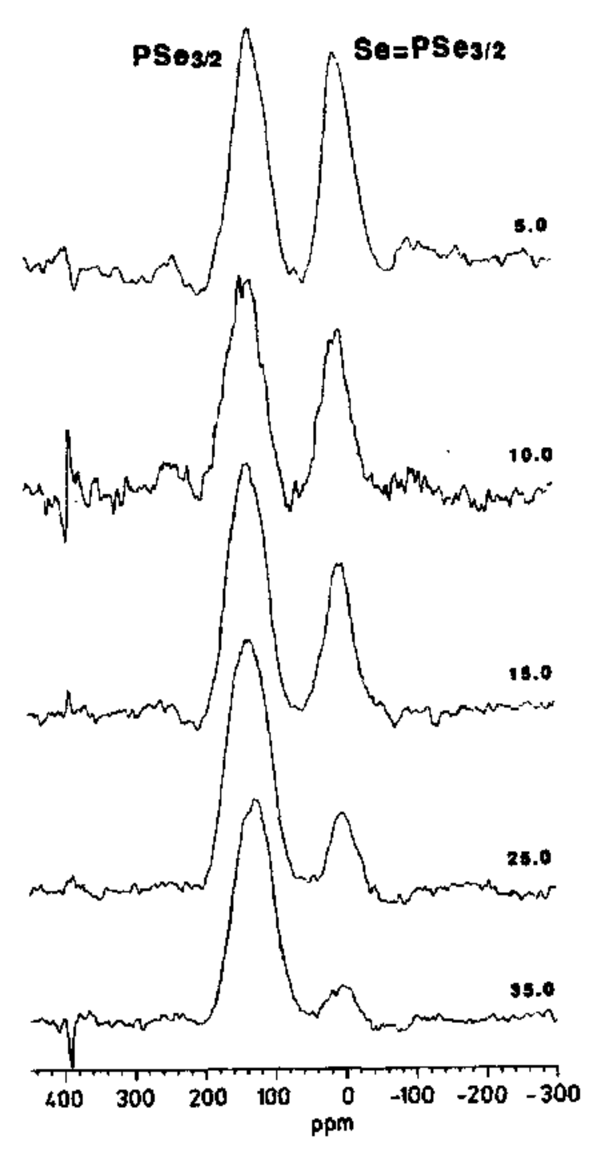



图 7-25 $P_xSe_{1-x}$玻璃$^{31}P$幻角自旋核磁共振谱(Eckert,1989)。标出了光谱中两种主要结构单元三角形 $PSe_{3/2}$和四面体配位的 Se=$PSe_{3/2}$特征峰

在 $Q \geqslant 6$ Å$^{-1}$时,玻璃态 $P_2Se$ 的静态结构因子 $S(Q)$与从 $P_4Se_3$ 计算的因子几乎完全符合(Verrall 和 Elliott,1989)。玻璃态 $P_2Se$ 振动激发的非弹性中子散射研究揭示了高结构态密度(见图 7.24a),在这里的这些峰是由 $P_4Se_3$ 分子振动激发所引起的(Verrall 和 Elliott,1988a,1989);Phillips 等(1989)的拉曼测量支持了这一发现,这种技术的分辨率越高,可以区分出的振动模式就越多(见图 7-24b)。最后,也对玻璃态 $P_2Se$ 进行了准弹性中子散射测量,在升高温度时(300--450K)观察到弹性线的准弹性增宽,表明了原子运动的存在(Verrall 和 Elliott,1989)。这些发现被解释为玻璃态结构中存在着与发生在晶态 $P_4Se_3$ 可塑相($T>355$K)中相类似的 $P_4Se_3$ 分子的旋转扩散。

• p. 409 •

#### 7.3.3.3 Ⅳ-Ⅵ族材料的结构

锗和硅的硫族化合物材料也显示了丰富的,尤其是与中程有序有关的结构特性,这是由于它们具有形成与其氧化物不同的共边四面体的倾向。Wright 等人(1982)对用衍射方法测得的Ⅳ-Ⅵ族无定形材料的结构特性作了综述。有意义的是在 $AX_2$ 材料中($A$=Si,Ge;$X$=O,S,Se),氧化物 $A$—$X$—$A$ 键角要比四面体角 109.47°大,而相应的硫族化合物材料键角 $\theta(A—X—A)$则要小于这个角。

对无定形 $GeS_2$ 的结构研究不多,或许是因为制备其精确的玻璃态化学计量材料比较困难(Voigt 等人,1978)。Feltz 等人(1985)和 Cervinka 等人(1987)用 X 射线衍射研究了玻璃态 $GeS_2$,发现 Ge—S 键长分别为 2.23Å 或 2.26Å,Ge—S—Ge 键角的分布都在 115°附近。Feltz 等人(1985)从球棍结构模型的研究推出,其结构主要是由共角连接的 $GeS_{4/2}$ 四面体所组成,但也有 25%的四面体是共边连接。(高温形)的 $GeS_2$(和 $GeSe_2$)晶体的结构有两种类型的结构构形,一种是链状的构形中的共角连接四面体,而另一种是在两链间起"桥"作用的共边单元(见图 7-26)。Cervinka(1988)从构形间的相互关系讨论了玻璃态 $GeS_2$,尤其是与 $\theta \approx 1$ Å$^{-1}$时 FSDP 有关的中程有序;通过被间隔为 7—8Å 的像链一样的簇的平行堆积,取得了与 X 射线散射图前两个峰的较好的拟合。

• p. 410 •

Pohle 等(1985)用 X 射线衍射研究了玻璃态 $Ge_2S_3$ 的结构,其结构单元可用类乙烷的[$Ge_2S_6$]基团来很好的描述,其中所有的硫族元素是两配位的,并以共角连接。

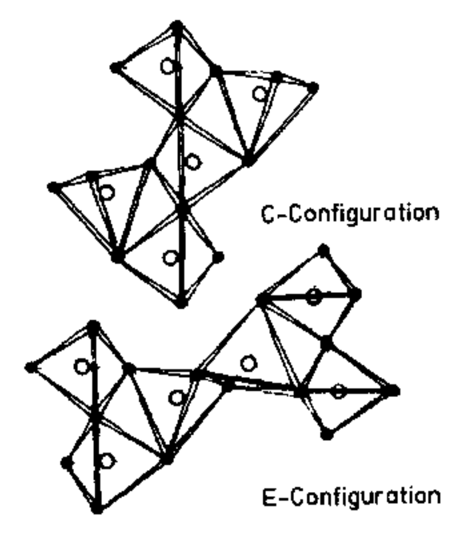



图 7-26 $GeX_2$($X$=S,Se)中链状(C)和共边(E)的构形(Cervinka,1988)

尽管在 GeS 晶体中 Ge(和 S)原子有 3∶3 的配位比,但 Drahokoupil 等(1986)用 X 射线发射和 EXAFS 研究了无定形 GeS,发现 Ge 和 S 的配位分别为 4 和 2。Drchal 和 Malek(1988)为无定形 GeS 建立了两种结构模型,一个是包含所有类型 $Ge(Ge_{4-n}S_n)$ 四面体的三维结构,另一个是以 $Ge(Ge_2S_2)$单元为主的层状模型,但前一个模型与实验数据符合得更好。

对玻璃态 $GeSe_2$ 的研究较多,如 Feltz 等(1985)的 X 射线衍射研究,Fuoss 等(1981)的特殊 X 射线散射研究,Uemura 等(1978)、Nemanich 等(1983)、Wright 等(1987)和 Susman 等(1988)的中子散射研究等,研究发现 Ge—Se 键长为 2.37Å。依据衍射数据(Nemanich 等,1983)、拉曼散射(Bridenbaugh 等 1979;Sagai,1987)和仅包含双体相互作用势函数的分子动力学结构模拟(Vashishta 等,1989),提出在玻璃态 $GeSe_2$[1)]结构中 $GeSe_{4/2}$四面体有较大比例(≈15%,在晶体中为 25%)的共边连接。玻璃态 $GeSe_2$ 中的中程有序一直是一个有争议的问题,主要集中在两个实验结果上,它们是在$Q_1≈1Å^{-1}$处的 FSDP 和拉曼光谱中所谓主 Ge—Se 拉伸模的“伴侣”线。中子散射表明其玻璃相中 FSDP 保持同样的强度(Susman 等人,1988),在液态中甚至更强(Uemura 等,1978),见图 7-15(Vashishta 等(1989)用分子动力学模拟也得出这样的结果)。这一实验否定了任何类微晶的结构有序决定 FSDP 的说法。Fuoss 等(1981)的特殊 X 射线散射结果表明,以 Ge 为中心的(Ge -Ge,Ge—Se)相互作用对 FSDP 起主要作用;$GeSe_2$—$GeTe_2$ 玻璃的 X 射线衍射测定也支持了这一结论,在此实验中,当硒取代碲,增强了锗的贡献,从面使 FSDP 的强度增加(Moss,1974)。Vashishta 等人(1989)的分子动力学研究也发现锗基的相互作用是起主要作用的(尽管在模拟的结构中,FSDP 在 $Q_1≈1.35Å^{-1}$处出现,要比实验观测值要大),并且把它归为间隔为 9—10Å 的 Ge—Ge 间的相互作用(由子如果仅将小于 8.8° 的原子相互作用包括在 $S(Q)$的计算中,FSDP 将消失)。

• p. 411 •

玻璃态 $GeSe_2$拉曼光谱在≈220cm$^{-1}$(26.5meV)观察到的谱线也被看作是这种材料中程有序的一个标记,这谱线是≈200cm$^{-1}$(25meV)的 $GeSe_{4/2}$四面体对称伸缩感应模 $A_1$ 主线的“伴侣”线。这个带通常很窄,并被严重极化;然而它有着很强的成分依赖性(Nemanich 等,1977),在 $G_xSe_{1-x}$中大致随 $x^5$ 变化。面 $A_1$ 模的强度随 $x$ 呈线性变化,这与随着与化学计量成分的偏离,$GeSe_{4/2}$四面体逐步断裂的预期相一致(见图 7-27)。Nemanich 等(1983)和 Sugai(1987)将这异常的伴侣线归因于与共边连接四面体相关的四元环

1) 原文为 $GeS_2$。——译者注

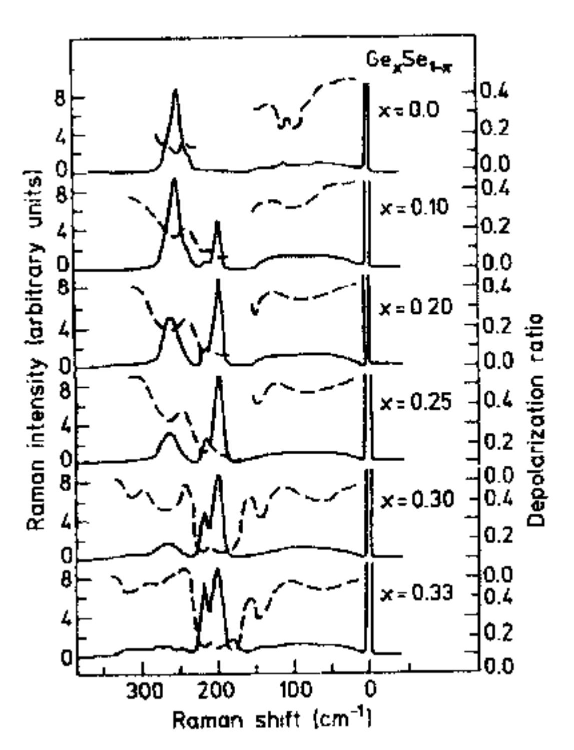



图 7-27 无定形 $Ge_xSe_{1-x}$的拉曼(实线)及去极化谱(虚线)。请注意与在≈200cm$^{-1}$的 $GeSe_{4/2}$四面体对称伸缩感应模 $A_1$ 线相比，在≈220cm$^{-1}$的"伴侣"线有异常的组成依赖性(Nemanich 等，1977)

($Ge_2Se_2$)的振动(图 7-26)，而 Bridenbaugh 等人(1979)则把这归于与称之为"筏"毗邻的 Se—Se 键(二聚物)的振动，这里的"筏"是含以共边单元交错连接的平行的共角四面体链晶体结构的二维碎片(见图 7-17a)(然而 Wright 等人(1987)指出，与这种"筏"有关结构的相互作用与测量的 RDF 是不相容的，特别是 4.7Å附近的第三个峰在类筏结构中太明显)。然而，在对称振动模式情况下，将出现拉曼带矩阵元增强(Elliott，1990)，而目前还不清楚的是在 220cm$^{-1}$带中的拉曼强度随成分的异常变化是否完全是因为结构对称性(如共边连接四面体的比例)的变化所引起，还是由拉曼矩阵元的变化所引起。

· p. 412 ·

非弹性中子散射是一种对矩阵元效应不敏感的探测态振动密度的实验手段，已有两个有关玻璃态 $GeSe_2$ 这类实验的报道(Gladden，1988；Walter 等，1988)。图 7-28(a)和(b)中分别给出了动态结构因子 $S(Q, \omega)$和态振动密度 $G(E)$(Walter 等，1988)，在图 7-28(b)中标记 $v_1-v_4$ 的四种模式是与 $GeSe_{4/2}$的四面体的振动模式有关。按照 Sen 和 Therpe(1977)的中心力场模型(在此模型中键抗弯力被忽略)，只要硫族化合物的键角接近 90°，这些模式就振动去耦。尽管 Bridenbaugh 等(1979)和 Kumagai 等(1977)就把在 265cm$^{-1}$(和 175cm$^{-1}$)的(拉曼)峰归因于类乙烷结构团($Ge_2Se_{6/2}$)中 Ge—Ge 键的振动。不幸的是，即使是最高分辨的非弹性中子散射光谱对能量分辨也比由拉曼散射实验中所获得的要差得多，因此伴侣线一直来未能从中子散射实验的 $A_1$ 模式中得到明确的解决(Gladden 等，1988)。

· p. 413 ·

尽管 Fuoss 等(1981)的异常 X 射线散射数据似乎表明无定形 GeSe 材料中原子配位数为 3∶3，Ge—Se 键长为 2.4Å，平均键角为 106°左右(Uemura 等，1974)，但它仍一直是个有争议的问题(见 Fowler 和 Elliott，1982 的综述)。Fowler 和 Elliott(1982)的模型与 Uemura 等(1974)的中子散射结果以及 Fuoss 等(1981)的异常 X 射线散射结果符合得很好。在这个模型中假定了 3∶3 的配位比。

Pohle 等(1985)用 X 射线衍射研究了无定形 $Ge_2Se_3$ 的结构，并发现此结构可理解为含有 Ge—Ge 同极键的共角连接的($Ge_2Se_{6/2}$)结构单元。

具有柱状微观结构的斜人射蒸发的无定形 $GeSe_2$(和 $GeS_2$ 及 $GeSe_3$)薄膜的宏观结构已由 Rayment 和 Elliott(1983)、Spence 和 Elliott(1987)以及 Verrall 等(1988h)利用小角度中子和 X 射线散射加以研究。

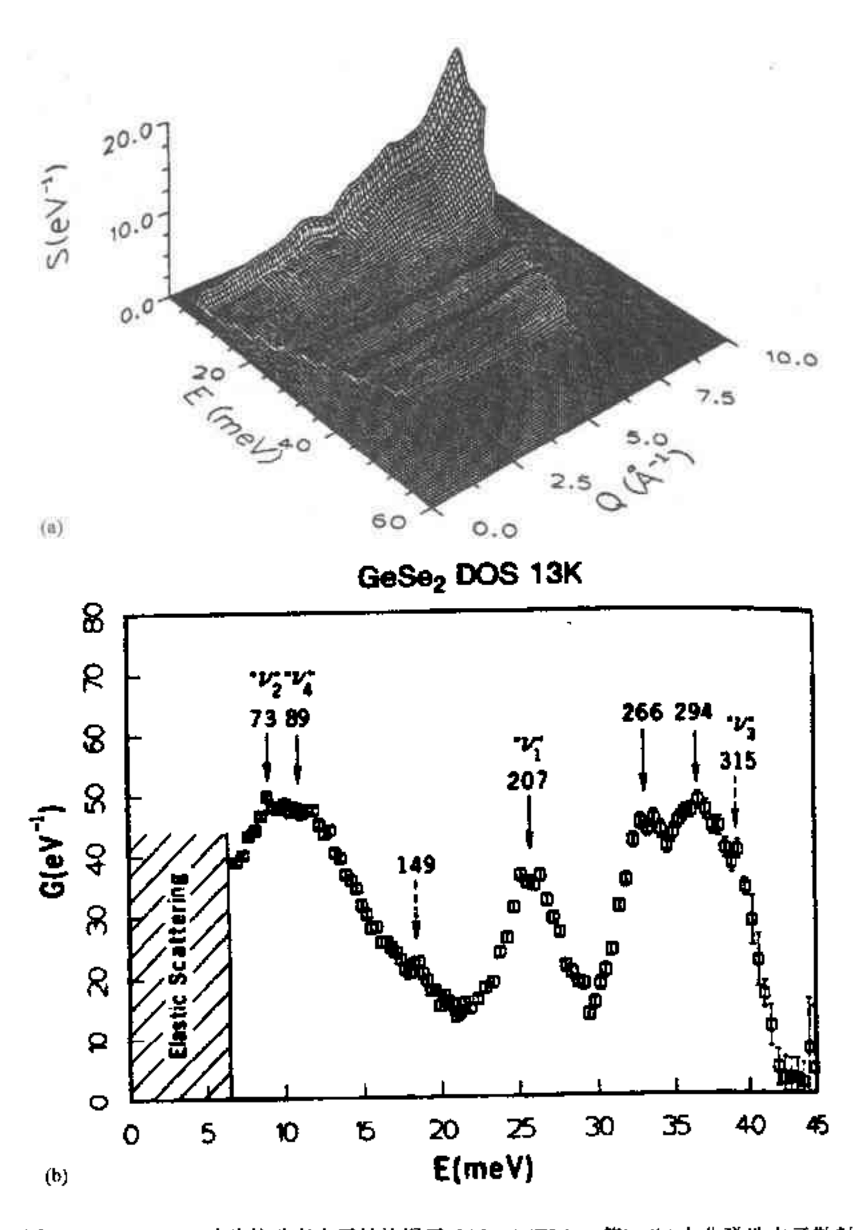



图 7-28 (a)$GeSe_2$ 玻璃的动态中子结构因子 $S(Q,\omega)$(Walter 等);(b)由非弹性中子散射获得的玻璃态 $GeSe_2$ 的态振动密度(Walter 等)

$SiS_2$ 和 $SiSe_2$ 等硅硫族化合物玻璃也表现出相当令人感兴趣的结构特性。这些材料的晶态都是由共边连接的 $SiX_{4/2}$($X$=S,Se)四面体所组成的链状结构。许多实验表明在这些材料的玻璃相中也保持着这种形式的中程有序。对 $Si_xSe_{1-x}$系统玻璃态材料已进行了中子衍射测量(Johnson 等,1986;Johnson,1986),对 $SiS_2$ 和 $SiSe_2$ 玻璃也做了许多拉曼散射研究(Tenhover 等,1983a,1983b; Griffiths 等,1984;Malyj 等,1985;Tenhover 等,1984,1985;Susman 等,1986;Sugai 等,1987),此外,对这些材料还做了$^{29}$Si MASNMR 试验(Tenhover 等,1988;Eckert,1989)和非弹性中子散射(Arai 等,1988)的研究。尽管就这些玻璃的拉曼光谱中所观察到的各带振动模的归属还没有一致的意见(Arai 等,1988),然而一般都认为这些玻璃的结构不可能完全是链状连接(即 100%共边连接单元)或完全的

共角连接(如同 $SiO_2$),而是存在以共边为主的两种连接类型。与晶体中单一的硅格位相比,$^{29}Si$ MASNMR 结果(Tenhover 等,1988;Eckert,1989)证明在玻璃中硅有三种不同的格位(图 7-29);它们分别为有 0,1,2 个共边连接的 $SiX_{4/2}$单元($X$=S,Se)(分别标为 $E^0$,$E^1$,$E^2$),Tenhover 等人(1988)发现在玻璃态 $SiS_2$ 和 $SiSe_2$ 中这些格位的比例大约为 25%$E^0$,50%$E^1$ 和 25%$E^2$。

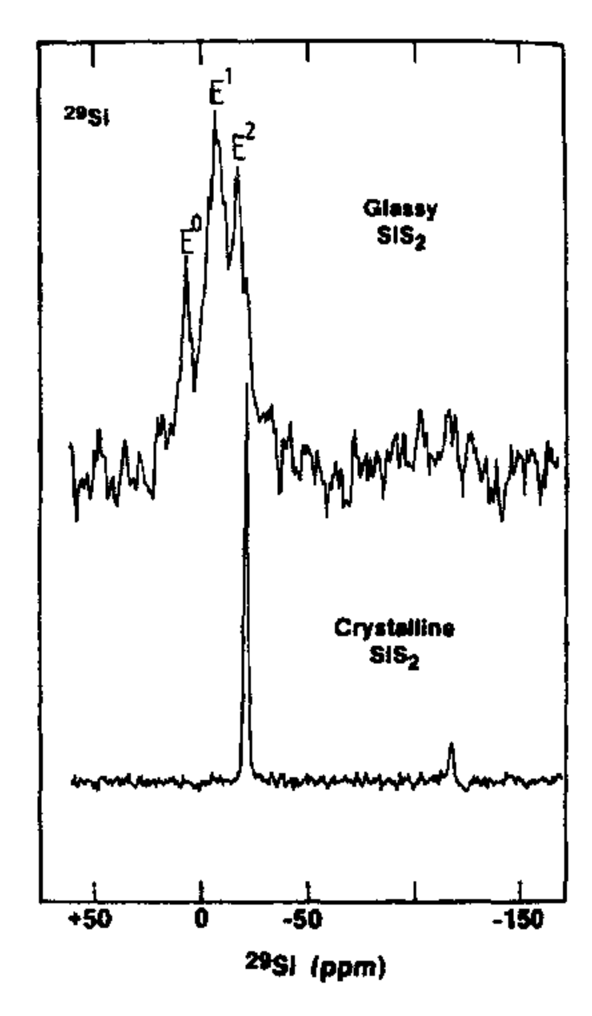



图 7-29 玻璃态和晶态 $SiS_2$ 的$^{29}Si$ 幻角自旋 NMR(Tenhover 等,1988),按照 $E_n$($n$=0—2)构型对玻璃谱中峰进行了标定,这里的 $n$ 是每个 $SiS_{4/2}$四面体共边连接的数目

Gladden 和 Elliott(1987,1989)对玻璃态 $SiSe_2$($SiS_2$)的结构模型进行了深入研究,提出了一种混合结构基团模型。它与 Johnson 等人(1986)的中子衍射数据符合得非常好,这种混合结构基团包括约 15%由 Griffiths 等人 1984 年(也可参见 Griffiths,1986)提出的交错连接的链簇(实质上是由 4 个 $E^1$ 和 2 个 $E^0$ 组成的 12 元环),结构的其余部分是由平均含 7 个 $E^2$ 单元组成的无规则链所组成,其中 15%呈二链之间某种程度的局部平行,延续长度为二到三个 $E^2$ 单元。图 7-30 表示了模型与结构因子和 RDF 实验值的匹配情况,同时还给出了对某些特定的 RDF 区域有贡献的中程有序特征。

· p. 414 ·

#### 7.3.3.4 Ⅲ-Ⅵ族材料的结构

硼硫族化合物玻璃结构研究得较少主要是由于其易水解,此外,由于$^{10}B$ 核非常高的吸收截面,对于天然同位素混合物的硼而言,进行中子散射研究是不可能的。然而,对硼硫族化合物玻璃的结构还是进行了一些$^{11}B$ 连续(宽线)NMR 研究,(Hendrickson 和 Bishop,1975;Rubinstein,1976;Hintenlang 和 Bray,1985;Hürter 等人,1985)。对于化学计量 $B_2X_3$ 材料($X$=S,Se),NMR 谱可以明显地表现出二阶四极子分裂的证据,这是由于 $BS_{3/2}$三角形平面单元的四极耦合常数相当大。假定这些三角形单元在顶点硫族原子上共角相连,如同其相应氧化物玻璃 $B_2O_3$ 一样。向 $B_2S_3$ 中引入 $Li_2S$(Hintenlang 和 Bray,1985)和 $Tl_2S$(Eckert 等人,1984)等修饰体使 B 原子的配位由三角体变为四面体。在修饰体约为 40mol%时四面体配位硼的数量为最大。这与碱硼酸盐中发现的反常行为相类似。在更高的修饰体含量下,三角体硼单元将产生非桥硫原子(单配位)。

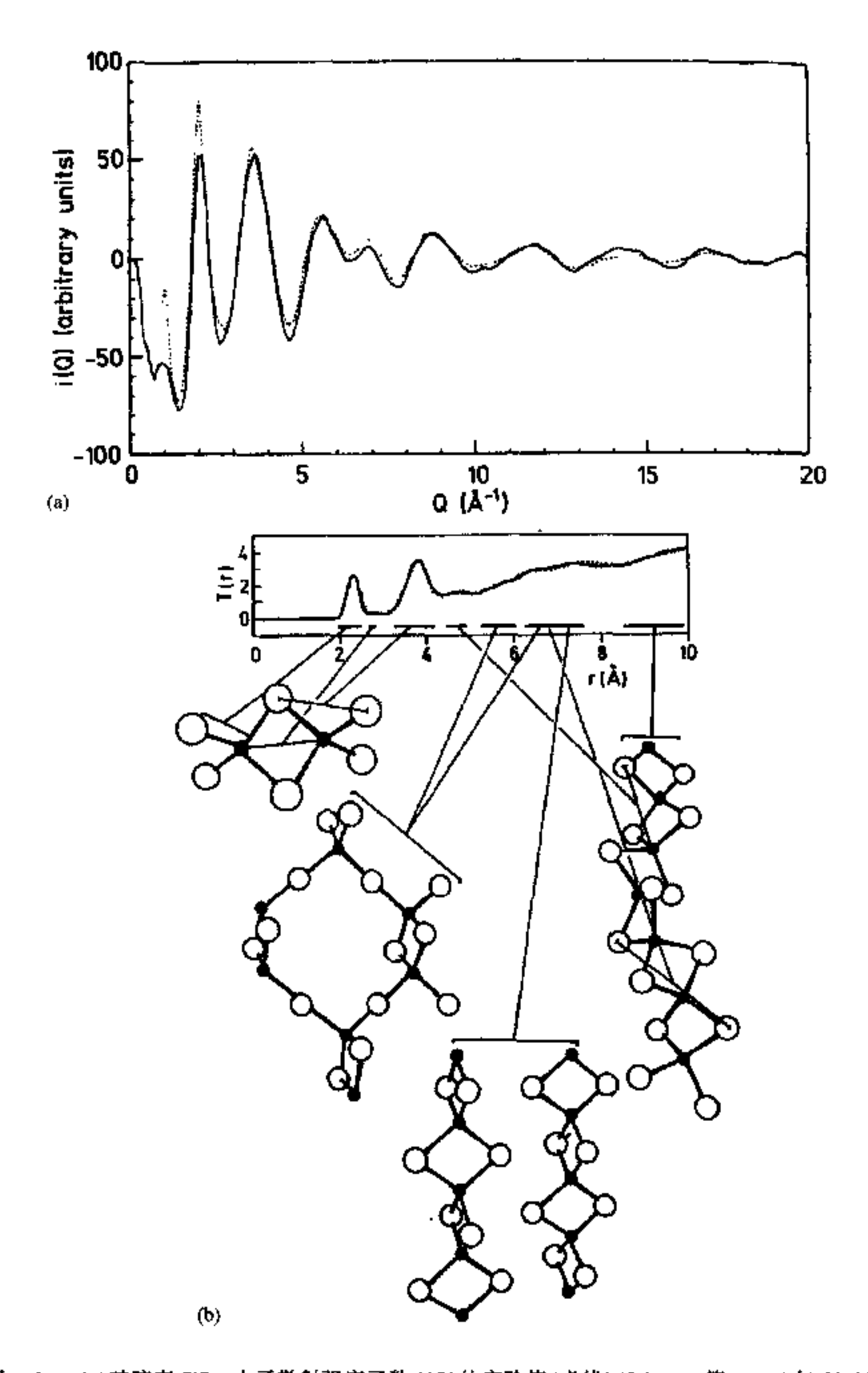



图 7-30 (a)玻璃态 $SiSe_2$ 中子散射强度函数 $i(Q)$ 的实验值(虚线)(Johnson 等,1986)与 Gladden 和 Elliott 模型计算值(实线);(b)玻璃态 $SiSe_2$ 实验 RDF(点线)(Johnson 等,1986)与 Gladden 和 Elliott(1987,1989)模型计算值(实线)。各种结构基团对 RDF 的贡献也标识在图上

7.3.3.5 金属硫族化合物材料

· p. 415 ·

在许多情况下,金属作为网络修饰体存在于三元(或更多元)的无定形硫族化合物材料中。在这种情况下,这种修饰体对结构的主要影响是在某些方面改变网络形成母体的结构,它们或是改变网络形成阳离子的配位数(如 NMR 研究表明硼的配位数从 3 变到 4

(Ecker 等,1984),见 7.3.3.4 节),或是改变网络形成阴离子的配位数(往往使配位数减少)。这种结构改变往往引起网络的解聚和非桥硫族原子的产生(例如在 Heo 等对 $Tl_2S$-$As_2S_3$ 的 XPS 研究(1988))。然而,金属(修饰体)原子在这些多组分材料中的结构环境常常是很难研究的,必须使用对某原子特定的结构测试技术。例如应用于 Ag-As-S 系统的 EXAFS 技术(Steel 等,1989),Ag-Ge-Se 系统用的反常 X 射线散射(Westwood 和 Georgopoulos,1989)以及用于 Ag-As-S 系统的同位素替换中子散射(Penfold 和 Salmon,1989),从这些研究中可以发现银原子通常被大约三个硫族原子所配位。

• p.416 •

二元金属硫族化合物系统是很少的,在这些系统中,金属原子起着重要的结构作用。无定形 $MoS_3$ 的结构用 X 射线衍射和 EXAFS(Liang 等人,1980a,1980b;Chien 等人,1984)以及拉曼散射(Bhattacharya 等人,1987)已进行了大量的研究,研究发现钼原子被 8 个硫原子所配位,键长为 2.47Å,并发现键长约为 2.9Å 的 Mo—Mo 二聚体,这比正常的 Mo—Mo 键长 3.4Å 要小得多(Chien 等,1984)。Chien 等人(1984)依据模拟研究提出了其结构模型,它是以钼原子建立的、长键和短键依次交替的链状结构,在两个交替的八面体之间的两个硫原子以二硫键(S—S)相连。有趣的是其 X 射线散射强度在 $Q_1 \approx 1$ Å$^{-1}$ 处有一个尖而强的 FDSP(Chien 等,1984),考虑到所涉及的散射因子的相对权重,这应该完全归因于 Mo—Mo 的相互作用。如同在玻璃态 $SiSe_2$ 或 $SiS_2$ 那样(Gladden 和 Elliott,1989),Chien 等人(1984)用链的局域平行耦合解释了这一特征。

#### 7.3.3.6 硫卤化合物的结构

最近 Sanghera 等人(1988)比较全面地回顾了许多含卤素硫族化合物玻璃的结构和其它性质。通常,卤素对结构的影响是这些原子起着网络终止者的作用,也就是单配位的卤素原子替换了二配位的硫族原子。结果,结构网络被断开,黏度也随之急剧下降(Rawson,1967)。尽管除 $(Ge_2S_2)_xBr_{1-x}$ 和 $(GeS_2)_xI_{1-x}$ 系统外(Wagner 等,1988),直接的结构分析技术(如衍射)似乎很少用于这类材料,但拉曼光谱被广泛应用于这类材料,例如,As-S-I 系统(Koudelka 和 Pisarcik,1982,1984)、As-S-Br 系统(Koudelka 等,1979;Koudelka 和 Pisarcik,1983)、Ge-S-Br 系统(Koudelka 等,1984)和 Ge-S-I 系统(Sanghera 等,1988)等。似乎在所有情况下,卤素原子(H)都取代了结构中的硫族原子(C),即 As—H 或 Ge—H 键比 C—H 键更易形成。结果在某些情况下,拉曼光谱似乎显示有如 $AsBr_3$ 分子微分相的证据(Koudelka 等,1979),而 $S_8$ 环(假定是由被卤素原子取代的硫族原子所形成)则溶解在剩余玻璃基质中。

在最近发现的二元硫卤化合物材料 Te—X(X=Cl,Br)中肯定存在着卤素和硫族原子间的键(Zhang 等,1988;Lucas 和 Zhang,1990)。Zhang 等人(1988)认为玻璃态 $Te_3Cl_2$ 或 $Te_3Br_2$ 的结构是与相应的晶体结构(Kniep 等,1973)相类似的,其晶体结构是以螺旋碲链为基础的,在碲链中每隔三个的碲原子都要与两个附加的卤素原子在轴方向连接(见图 7-31(a))。玻璃态 $Te_2Cl$ 和 $Te_2Br$ 的结构也认为是与晶态变体的结构相类似(见图 7-31(b)),其是由两个相互连接碲链的类梯子结构和起桥作用的卤素原子所组成。然而迄今为止,似乎还没有直接的结构证据来证明这些提出来的结构。

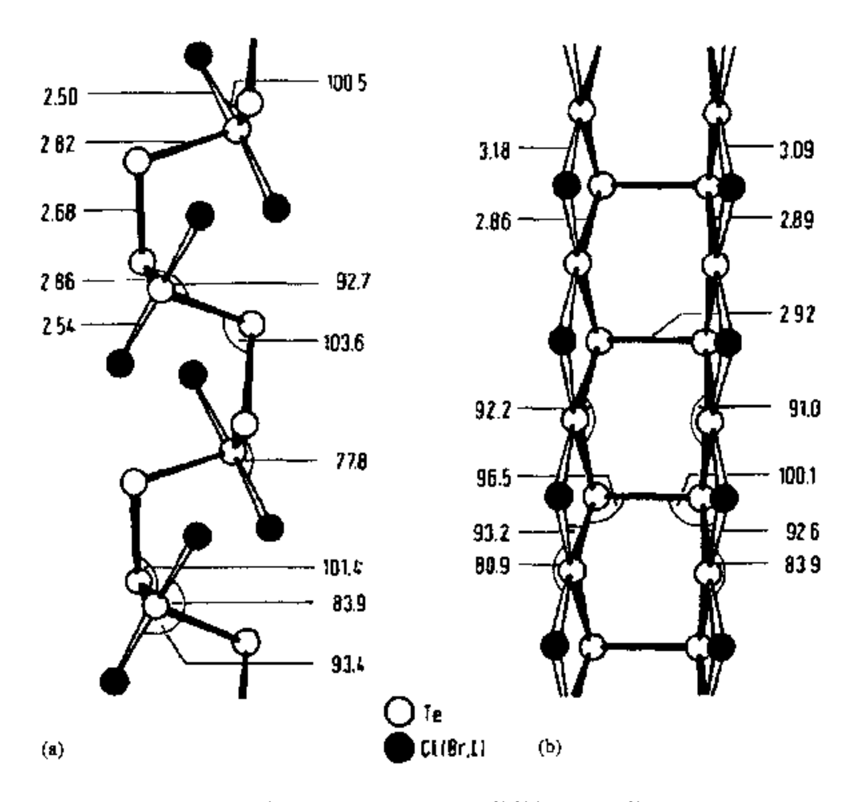



图 7-31　晶态 $Te_3Cl_2$(a)和 $Te_2Cl$(b)的结构(Kniep 等,1973)

# 7.4　缺　　陷

## 7.4.1　绪言

• p. 417 •

只有在某些无缺陷的基准结构的情况下来讨论缺陷才有意义。对完整单晶的晶态材料来说,这个要求已经满足。但对无定形材料来说,情况就不很清楚了。什么是作为基准的无缺陷(即理想)的非晶态结构呢?在有化学计量组成的共价键体系中,可将一种化学有序的连续无规则网络作为理想的基准结构(Elliott,1984,1990)。因此,在这样的结构中缺陷可能是错键(同极键)和配位缺陷,即超配位原子和配位不足的原子(悬键)。然而,对无定形材料某些特定的情况,很难以上述标准来确定一种特定结构是否为一种缺陷。例如,能否认为因向硫族混合物玻璃中引入网络修饰体阳离子(如碱金属,$Ag^+$,$Tl^+$)及补偿带正电性阳离子而形成的、以符号 $C_1^-$ 表示的带负电荷的非桥硫族格位是一种缺陷吗?(这里 C 代表硫族元素,上标和下标分别表示电荷数和原子配位数)。我们采用以下的观点:如果结构中是有意和必须含有修饰体阳离子的话,那么随之而产生的结构上的变化(如超配位的硼原子,见 7.3.3.4 节)或非桥硫族原子(见 7.3.3.6 节)便不应视为一种缺陷,而应看作是(改良后)结构上的一种属性。然而,任一种有此结构,但浓度超过上述所列样品则通常会被看作是一种缺陷。

### 7.4.2 错键

• p. 418 •

如果把化学有序连续无规则网络当做按化学计量比组成的硫族化合物材料的标准结构，则材料中的错键或同极键因其表现出的化学位紊乱而被看作是缺陷。然而，对非化学计量配比组成来说，错键可看成调整结构中过剩元素的自然产物。在这种情况下，错键不是缺陷(很明显，在单体的硫族材料中，错键无任何意义)。

由于如下几方面的原因，通常很难检测出错键的存在。其浓度非常低(<1%)，用常用的直接结构探测，如衍射法，总是难以达到足够的灵敏度；并且，在电子基态下这种缺陷是反磁性的，无法利用电子自旋共振来探测。但是，利用拉曼和穆斯堡尔谱却成功地探测到了硫族化合物玻璃中的错键。

在第 7.3.3.2 节中曾讨论了 $As_2S_3$ 玻璃中的错键。在拉曼光谱中可以看到，除了 $AsS_{3/2}$四面体中 As—S 键振动产生的位于 344cm$^{-1}$处的主带外，在 220—230cm$^{-1}$和 450—500cm$^{-1}$范围内还可以观察到分别由 As—As 和 S—S 同极键引起的振动(见图 7-32(a))(Ewen 和 Owen，1980；Tanaka 等，1985；Kawazoe 等，1988)。拉曼强度比 I(As—As)/I(As—S)随着淬火温度的升高而明显增大(见图 7-32(b))(Tanaka 等，1985)。如预期的那样，这表明在从高的熔体温度下淬冷的玻璃中同极键更普遍。穆斯堡尔谱实验结果证实了在 $As_2S_3$ 玻璃中的断化学位在 1%左右的观点(Boolchand 等，1986)。

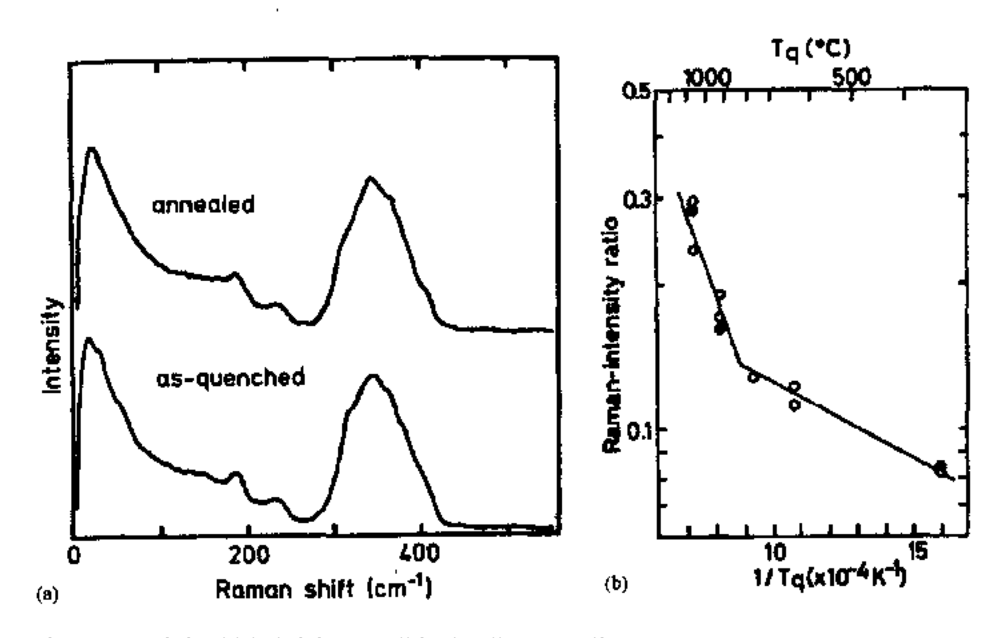



图 7-32 (a)淬冷和退火玻璃态 $As_2S_3$ 的拉曼光谱(Tanaka 等，1985)，在 344cm$^{-1}$的主峰属于 $AsS_{3/2}$单元的对称拉伸模，在 220cm$^{-1}$的小峰归因于 As—As 同极键；(b)220cm$^{-1}$(As—As)和 344cm$^{-1}$(As—S)模的拉曼强度比与玻璃淬冷温度的关系

• p. 419 •

对玻璃态 $Ge_xSe_{1-x}$也做了类似的实验，发现在化学计量配比的组成中错键的比约为 1%(见 Boolchand，1986 的综述)。在拉曼光谱中发现在 180cm$^{-1}$有一小峰，其是 200cm$^{-1}$主峰的肩峰，200cm$^{-1}$主峰为 $GeSe_{4/2}$四面体 $A_1$ 感应模(Murase 等，1983，1983b)，而

180cm$^{-1}$峰为$Ge_2Se_{6/2}$乙烷状结构单元中Ge—Ge同极键的振动。Boolchand和其合作者曾利用穆斯堡尔谱探测了玻璃态$Ge_xSe_{1-x}$中阴离子和阳离子格位的化学有序(见Boolchand,1986的综述)。在掺Sn材料中利用$^{119}Sn$吸收穆斯堡尔谱探测到阳离子(Ge)格位(Boolchand等,1982),甚至在化学计量配比的组成中($x=0.333$)也发现了两种化学非等价格位(见图7-33),占主导的一个(A)为Sn替代化学有序环境(即$GeSe_{4/2}$四面体)中的Ge。另一种较少的格位(B)为Sn替换$Ge_2Se_{6/2}$单元中的Ge,也就是同极键中的Ge。在掺Te的$Ge_xSe_{1-x}$玻璃中利用$^{125}Te$吸收(Boolchand等人,1982b)和$^{129}I$发射的穆斯堡尔谱实验(Boolchand等,1982b)探测了阴离子(Se)的格位。在发射实验中,不稳定的$^{129}Te^m$原子作为掺杂剂,采用监测由$^{129}Te^m$在β-衰变下产生的$^{129}I$原子的核超精细结构来研究其局部的结构。亦可辨别出作为阳离子格位的两种化学非等位格位,它们是由Te取代化学有序的Se($Ge_2$)和无序的、也就是同极的Se(SeGe)格位。

• p. 420 •

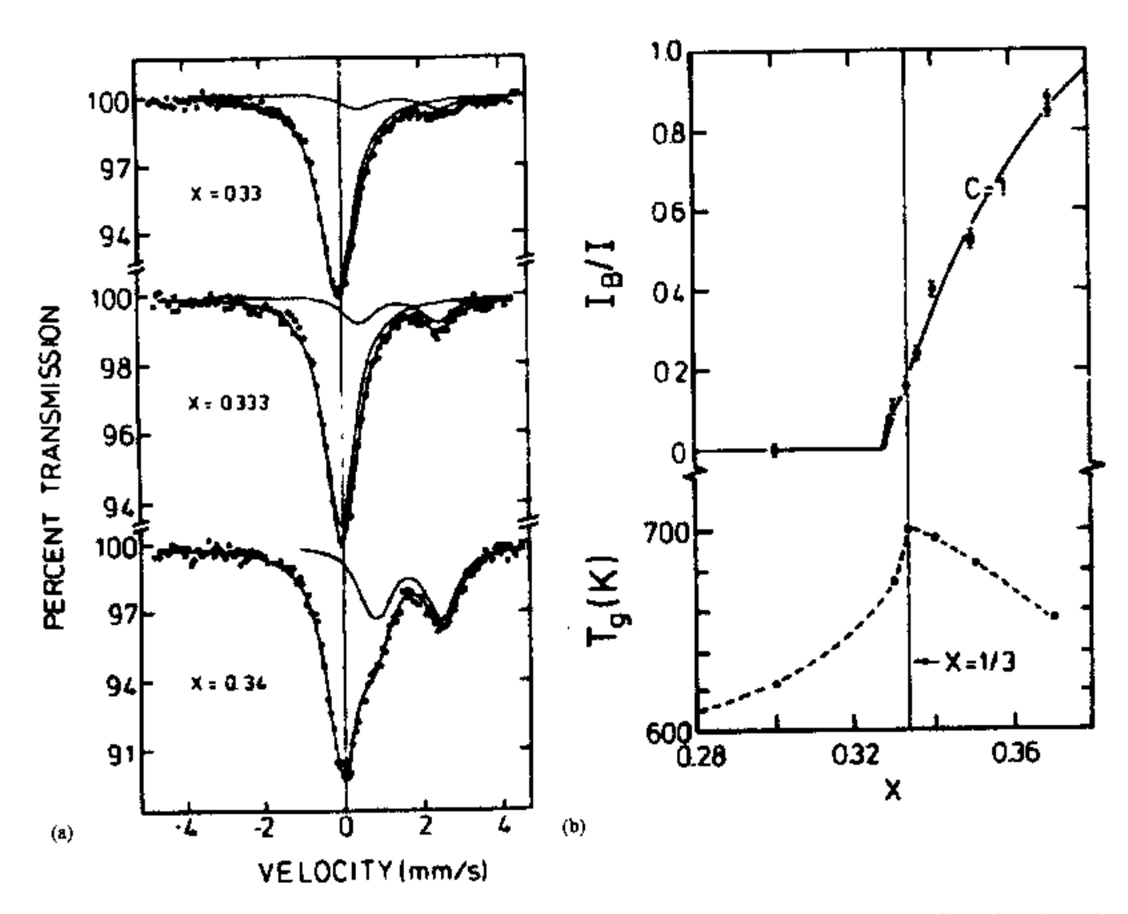



图7-33 (a)玻璃态$(Ge_{0.99}Sn_{0.01})_xSe_{1-x}$在化学计量配比组成($x=0.333$)附近的$^{119}Sn$穆斯堡尔谱,图中给出了两种化学非等价格位的证据(Boolchand,1986);(b)掺Sn的$Ge_xSe_{1-x}$中B格位$I_B/(I_A+I_B)$强度比与组成的关系,也给出了玻璃转变温度$T_g$与组成的关系(Boolchand,1986)

Helpern(1976)认为,由于其低的形成能量,错键是硫族化合物玻璃中的主要缺陷。在$As_2S_3$中,可以根据As—S的电负性差$\Delta\chi$估算出其键能$D$的差别$\Delta E$(Helpern,1976;Vanderbilt和Joannopoulos,1981;Tanaka等,1985)。

$$\Delta E = D(\mathrm{As—S}) - [D(\mathrm{As—As}) + D(\mathrm{S—S})]/2 \approx (\Delta\chi)^2 = 0.3\mathrm{eV} \quad (7\text{-}17)$$

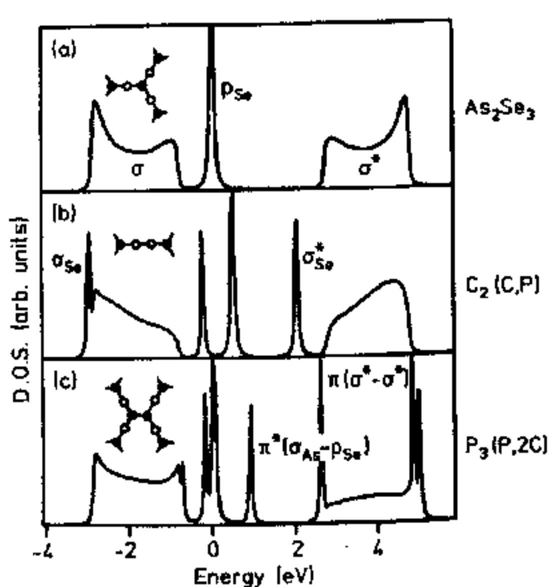



图 7-34 砷硫族化合物的态电子密度。(a)带异极键;(b)硫族-硫族同极键;(c)V族-V族同极键(Vanderbilt 和 Joannopoulos,1981)

这样,在 625 与 1370K 温度范围淬火时冻结在玻璃中错键的分数可由玻耳兹曼表达式 $\exp(\Delta E/kT_q)$得出,预计为 0.4 8%。有意义的是,当 $T_q>1070\mathrm{K}$ 时,从同极和异极键的拉曼强度比与淬火温度间的关系(见图 7-32)可得同极键形成的活化能为 0.32eV(Tanaka 等,1985)。

Vanderbilt 和 Joannopoulos(1981)计算了玻璃态 $As_2S_3$ 中错键的电子性质,发现此缺陷使电子位于价带和导带的带沟之间(见图 7-34)。表达为 $C_2(C_1P)$的 Se—Se 错键会产生一个深能域态(括号中的字母指最近原子的类型,C 为硫族元素,P 为 V 族元素),其是由反键 $\sigma^*_{Se}$态与 Se—Se 键的 $p_{Se}$轨道的 σ 键对结合而形成的;当 $\sigma^*_{Se}$态未占据时缺陷呈中性。同样,As—As 键也会产生一个深能域态;此时是由于同极键的 $\sigma_{As}$键轨函数和两个相邻的 $p_{Se}$轨函数间的 π 键相互作用产生的 $\pi^*$键的结合;当间隙态被充满时,缺陷呈中性。

### 7.4.3 配位缺陷

• p.421 •

对于硫族化合物玻璃中的配位缺陷已有很多的讨论。这些缺陷是由断键而产生。如果随后没有发生原子重组,则这些缺陷为配位不足,如果发生了局部的重建,与化学有序网络中键的正常组态相比,则缺陷为超配位。在硫族化合物材料中这种重建是很明显的,这是由于在态电子密度价键的顶部存在着硫族元素未成键的 p 型长对轨道(Kastner,1972,见第 7.5.1 节),其参与了配价键反应。图 7-35 表示了两个电中性的链端悬键($C_1^0$)假想转变成一个带负电的配位不足的缺陷($C_1^-$)和一个带正电荷的超配位($C_3^+$)格位的过程:

$$2C_1^0 \rightarrow C_3^+ + C_1^- \quad (7\text{-}18)$$

图 7-35 中当一个 $C_1^0$ 中心的一个电子向另一个 $C_1^0$ 中心转移时也伴随着能量 U 的改变,其有效相关能(或 Hubbard 能)为

$$U = U_c + U_R \quad (7\text{-}19)$$

其中 $U_c$ 为将第二个电子就位于格位中(即形成一个 $C_1^-$)所消耗的正库仑能,而 $U_R$ 为缺陷处随后发生重建所引起的能量改变,即在(从 $C_1^0$ 中去掉一个电子后形成)$C_1^+$ 中心空的 p 轨道和相邻的正常成键的硫族原子已充满的长对 p 轨道之间形成配键,即 $C_1^+ + C_2^0 \rightarrow C_3^+$。

Anderson(1975)在一次关于硫族化合物材料缺陷的讨论中认为有效相关能 $U$ 应为负值,即反应式(7-18)应为放热型,其主要原因是无定形材料的结构总是要通过保证电子成对使其能量为最小,这种电子成对总是发生在共价键或孤对(未成键)轨道中。随后,

Mott 等人(1975)和 Kastner 等人(1976)将 Anderson 的普通的自旋对模型应用于硫族化合物玻璃中点缺陷(悬键)的特殊场合，如图 7-35 所示。这里他们从简单化学键理论出发假定 $U$ 为负值，这样，自旋成对、带有相反电荷的变价电子对在能量上是有利的(Kastner 等人，1976)。

• p. 422 •

Vanderbilt 和 Joannopoulos(1980)计算了无定形硒的实际总能量后指出，中性的配位不足 $C_1^0$ 中心的能量较超配位 $C_3^0$ 中心低，也更稳定一些。并且由于未成对自旋轨道和相邻的硫族原子的长对轨道间 π 键的相互作用，使 $C_1^0$ 缺陷产生了一个深能域态。然而，Vanderbilt 和 Joannopoulos 随后的计算表明，对于无定形 Se，尽管式(7-19)中 $C_1^+ \rightarrow C_3^+$ 过程产生的弛豫能 $U_R$ 为负值($\approx -0.5\mathrm{eV}$)，但在 $C_1^0 \rightarrow C_1^-$ 过程中产生的格位内部库仑排斥能在数量上仍比其大得多($U_C \approx +0.9\mathrm{eV}$)，事实上有效相关能是正的，$U \approx 0.4\mathrm{eV}$。因此，可推断出在无定形硒中反磁的自旋成对在能量上是不利的。

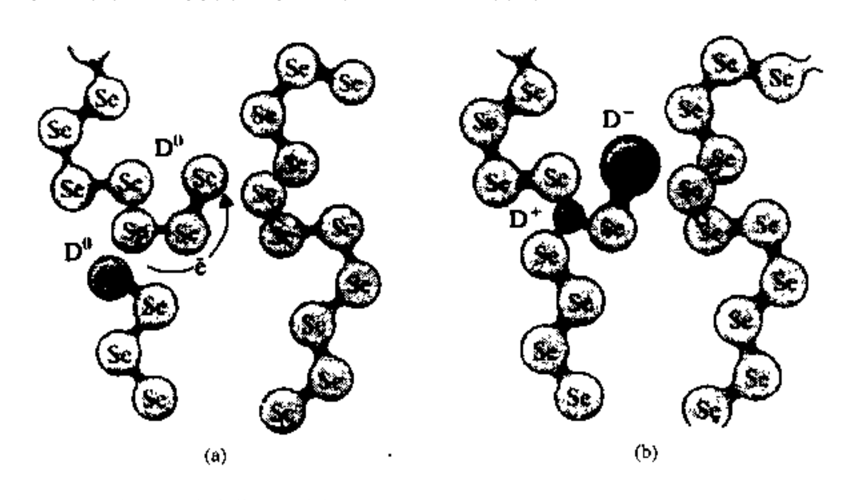



图 7-35　无定形 Se 中变价对配位缺陷($D^+$，$D^-$)从中性的配键形成的示意图(Elliott，1990)

对硫族化合物材料，如 V - VI 族材料来说则情况更加复杂。原则上可以存在 V 族和硫族基的缺陷(如 $C_3^+$，$C_1^-$，$P_2^+$，$P_4^+$，$P_2^-$ 和中性的 $C_1^0$，$P_2^0$ 中心，也可能有 $P_4^0$)；并且，配位缺陷最邻近的原子类型(P 或 C)因其可影响相关能带的能也必须予以确定。总之，Vanderbilt 和 Joannopoulos(1981)的理论计算表明，对 V - VI 族材料来说，只有当同极键非常靠近缺陷(如 $C_1^0$(C)，$P_2^0$(2P)，$P_2^0$(P，C))时，与中性顺磁缺陷中心相关联的深域态才会出现。

局部成键是化学有序的悬键缺陷，(即 $C_1$(P)和 $P_2$(2C))使电子倾向处于带电荷和反磁性的状态，如 $C_1^-$，$P_2^+$。原则上，与 $P_2^+$ 中心相关联的空的非键合轨函数参与了与相邻的硒 p 状轨道非键合轨函数进一步的配键反应，形成一个 $C_3^+$ 中心，或甚至与相邻的 As 原子 s 状非键合轨函数，发生 $sp^3$ 杂化，形成超配位 $P_4^+$ 中心。

尽管还没有完成对无定形硫族化合物材料，如 $As_2S_3$ 实际总能量的计算，但这种系统的有效相关能 $U$ 很可能为负值(Vanderbilt 和 Joannopoulos，1981)。

这种配位缺陷浓度可由和缺陷生成反应：

$$2C_1^0 \rightarrow C_3^+ + C_1^- \tag{7-20}$$

相关联的变价电子对的生成能 $E_{VAP}$ 来确定。由于反应(7-20)中只包含了键的翻动，$E_{VAP}$ 的

预期值可能较低(≈0.5eV),经过 $T_g$ 淬冷而冻结的随机分布的变价电子对中心的浓度可由下式得出(Vanderbilt 和 Joannopoulos,1981):

$$n_R \approx n_0 \exp(-E_{VAP}/2kT_g) \tag{7-21}$$

其中 $n_0$ 为总原子密度。

从对 $T_g$ 以下玻璃态和 $T_g$ 以上液态 $As_2S_3$ 瞬间光电导的测量已获得了其热生成缺陷存在的实验证据(Thio 等,1984)。如果电中性缺陷($C_1^0$)是主要的重新结合中心的话,从瞬间光电导测量而得到的重新结合时间的长短可以估计此类缺陷的浓度 $n$。Thio 等人(1984)发现 $n$ 为热激活性的,当 $t<T_g$ 时,活化能为 0.35eV,预指数因子为 $\approx 4\times10^7 cm^{-3}$;当 $t>T_g$ 时,激活能为 0.8eV,预指数因子为 $\approx 0.6\times10^{22} cm^{-3}$。当高于 $T_g$ 时,缺陷由密度为 $\approx 10^{22} cm^{-3}$ 的正常键合原子($C_2^0$)热致生成;因此,由 $C_3^+$ 或 $C_1^-$ 中心形成重新结合中心($C_1^0$)的活化能为$(|U|+E_{VAP})/2$,已得到的实验值为 0.8eV。然而,当低于 $T_g$ 时,总缺陷浓度被冻结,由 $C_3^+$ 或 $C_1^-$ 中心至 $C_1^0$ 中心的转换(反应(7-18)的逆反应)仍旧是热激活的,其活化能为 $|U|/2$,实验值为 0.35eV。这些结果表明无定形 $As_2S_3$ 的 $E_{VAP}\approx 0.9eV$,$U\approx -0.7eV$。

• p. 423 •

## 7.4.4 缺陷的实验检测

这部分中我们将介绍几种对低浓度缺陷,尤其是对配位缺陷敏感的测试技术,这些技术是利用了它们的光电性质。那些对同极键缺陷敏感的技术,如拉曼和穆斯堡尔谱,已在 7.4.2 节中介绍过了(也可参见第 6 章)。

### 7.4.4.1 电子自旋共振

电子自旋共振(ESR),或等效的顺磁共振(EPR),是用来探测未成对电子自旋的,如电中性(顺磁)悬键缺陷 $C_1^0$ 或 $P_2^0$ 的一种技术,该方法具有高灵敏度的优点($\geq 10^{15}$ 自旋子 • $cm^{-3}$)。

在纯硫族化合物玻璃中,通常只有在光激发后才可观测到 ESR 信号(见 Bishop 等人,1977),在冷和暗的条件下材料呈反磁性(Agarwal,1973)(正是这个观测结果促使 Anderson(1975)完成了负效相关模型)。惟一例外的情况是玻璃态 $Ge_xS_{1-x}$ 材料,它在无光激发下也观测到 ESR 信号(Cerny 和 Frumar,1979;Kordas 等,1985;Tishimiza,1985;Watanabe 等,1988)。对无定形 $Ge_xS_{1-x}$ 中自旋中心的本质存在某些争议;Cerny 和 Frumar(1979),Gaczi(1982)和 T. Shimizu(1985)认为它们是与化学计量配比($x$ 分别 >0.33 和 <0.33)有关的锗或硫的悬键,而 Kordas(1985)等人认为 ESR 线包括两部分,一种即和两个结点间顺磁电子跳跃有关,另一种则和富锗区的导电子有关。然而,看来起主要作用是带相关能 $U$ 分布的悬键。事实上,T. Shimizu(1985)发现 ESR 强度随着温度上升到 $T\approx$ 200K 而减少(由于缺陷子集的 $U$ 为负),在较高温度则增加(由于缺陷子集带正的 $U$)。

• p. 424 •

通常,硫族化合物玻璃是普通的反磁性材料,并只有在带隙光照射后才出现 ESR 信号。依据产生信号的光强不同,可区分出两种不同的行为。用能量和带隙相当的光子对硫族化合物进行低强度的辐照,低温下产生 ESR 强度随照射时间而饱和。这表明,原先存在

的反磁性缺陷在光激发下变成了顺磁中心。Freitas(1985)等也发现了用低强度亚带隙光照射下会产生相似的效应。在砷的硫族化合物中硫族基和V族基的顺磁中心都检测到了(Bishop 等,1977;Hautala 等,1988),它们分别是 $C_1^0$ 或 $P_2^0$ 中心,估计其可能由光致空穴和电子被反磁缺陷 $C_1^+$ 或 $P_2^+$ 俘获而产生。图 7-36 中为一组无定形 $As_xS_{1-x}$混合物光致 ESR 信号(Hautala 等,1988):在富硫样品中,看到的与硫有关的信号相对较窄,其各向异性的 $g$ 张量分别为 $g_1=2.00$, $g_2=2.02$, $g_3=2.07$(Bishop 等,1977),而在富砷样品中占主要地位的与砷相关的信号出现超精细分裂,其由未成对电子自旋与$^{75}As$原子核相互作用而产生。从对超精细分裂的分析可以肯定与砷有关的未成对电子的波函数在特征上几乎完全为 p 形(Bishop 等,1977);s-p 杂化中心 $P_4^0$ 预期的 SPR 特征与实验结果不符(Gaczi,1982)。

• p. 425 •

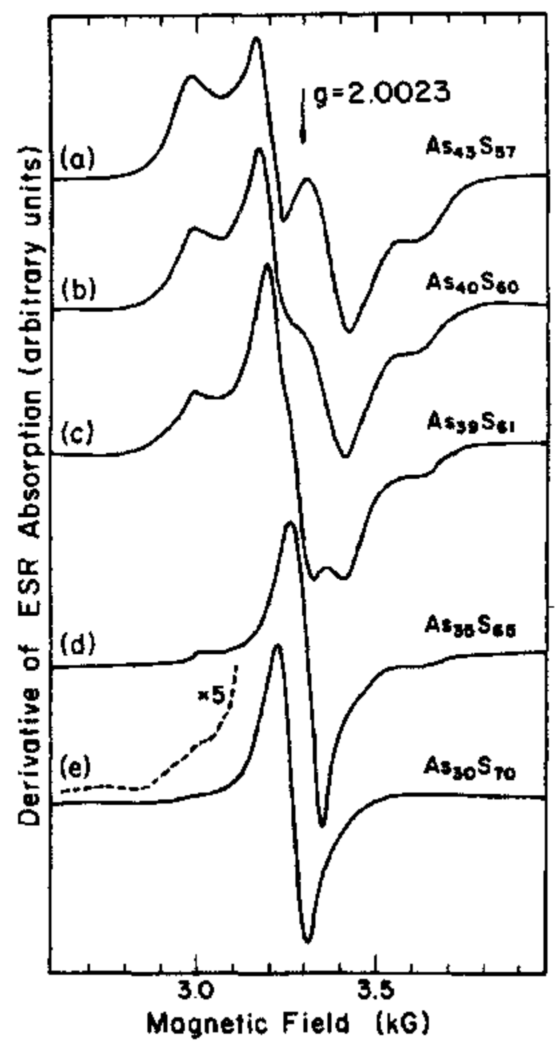



图 7-36 $As_xS_{1-x}$玻璃 20K 时光致电子自旋共振谱(Hautala 等,1988)

另一方面,低温下进行高强度($\geqslant 100mW \cdot cm^{-2}$)照射,光致 ESR 信号不发生饱和(Benoit à la Guillaume 等,1977;Biegelsen 和 Street,1980;Hautala 等,1988);并且,如果将该辐射过的玻璃进行热退火(约 300K 下)后,再在低温下重新进行光照射,重新产生 ESR 信号会很快地增至原来的水平,然后是继续很缓慢的非饱和增长(图 7-37)。ESR 信号的非饱和生长被认为是产生了新的缺陷(通过断键产生)。可以设想,这些光致产生的顺磁缺陷在退火时转变为反磁形式,但并没有消失;再一次的光照射使这些缺陷通过电荷俘获又快速地转变成了顺磁态,随后再是缓慢的断键缺陷的产生。事实上,Hautala 等(1988)指出,通过长时间的照射在无定形 $As_xS_{1-x}$中会产生四种不同的亚稳态光致 ESR 中心。含一个砷或一个硫中心的 I 型缺陷在低温下(180K)退火能去除,其浓度和 $x$ 无关;II 型缺陷亦

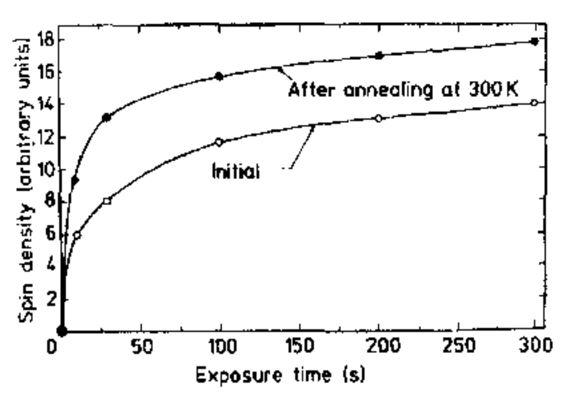



图 7-37 $As_2S_3$ 玻璃 20K 时光致 ESR 自旋密度和退火后再形成的动力学(Hautala 等,1988)

包含一个砷或一个硫中心，它要在高温下(300K)退火才能去除，在富砷材料中 $As_{I}$ 缺陷占主导，在富硫玻璃中 $S_{I}$ 缺陷占主导，并且 $As_{I}$ 中心比 $As_{I}$ 中心更趋于 p 型。Elliott 和 Shimakawa(1990)详细地讨论了导致这种缺陷的断键机制，认为Ⅰ型中心是 $As_2^0(2S)$ 和 $S_1^0(As)$ 缺陷，Ⅱ型中心为 $As_2^0(As,S)$ 和 $S_1^0(S)$ 缺陷；这种解释与 Vanderbilt 和 Joannopoulos 的对该缺陷电子状态的理论描述是一致的。

7.4.4.2 光致发光

光致发光技术用来检测材料中光致电子空穴对的辐射复合。配位缺陷可以成为辐射或无辐射复合中心。对硫族化合物材料(无定形或晶态)进行稳态光激发可产生较宽的单一荧光带，其是光致发光激发光谱峰明显的斯托克斯位移(见图 7-38)，从定性的角度它与无定形 $SiO_2$ 的行为非常相似。对此 Street(1976)和 Kastner(1985)已作了综述。首次提出的关于硫族化合物玻璃(连续)光致发光模型涉及光致电子空穴对的一个成员被一孤立的带电缺陷所俘获，即 $C_1^- + h \rightarrow C_1^0$；剩余的载流子便与俘获的载流子进行辐射复合，即 $C_1^0 + e \rightarrow C_1^- + h\nu_{PL}$。如果在电荷俘获时发生了结构弛豫，则会发生发光光子能量和激发光子能量的差别(由于斯托克斯位移)。

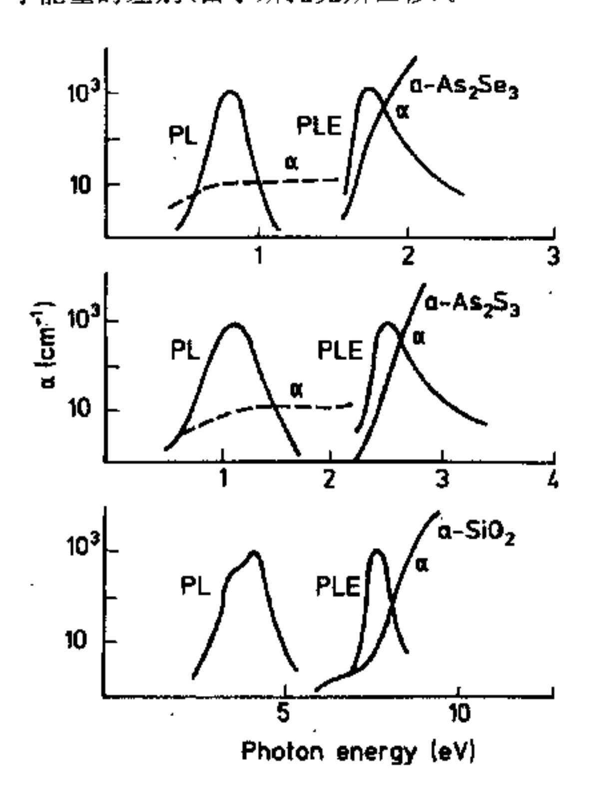



图 7-38 二种硫族化合物玻璃和一种氧化物玻璃稳态(连续)光致发光谱(PL)，光致发光激发谱(PLE)，光吸收($\alpha$)和光致吸收谱(虚线)的比较(Elliott，1990)

然而，根据时间分辨(瞬态)的光致发光研究结果，这一光致发光过程的简单模型必须加以修正(Murayama，1983；Higashi 和 Kastner，1983；Robins 和 Kastner，1984)。对于无定形或晶态硫族化合物，其光致发光衰减的双对数图中都出现一拐点(见图 7-39)。这样，光致发光衰减特性便可分为两个部分，一部分是由短时间的一些过程来确定($t \leqslant 10^{-6}$s)，另一则由长时间的过程来确定($t \geqslant 10^{-4}$s)；长时间过程对光致发光的量子效率起着主要作用，因此它也决定着稳态(连续)光致发光的行为。关于这两个衰减过程的起因至今仍未完全清楚，但可能是如下所述。

· p. 426 ·

短时间的行为可能与施主-受主电子对重建机制有关(Higashi 和 Kastner，1981；Depinna 等，1983)，该机制认为当一中性施主的一个电子转移到一个中性受主时便会发生辐射复合；在基态这些中心是等价的，带相反的电荷(如 $C_3^+$，$C_1^-$ 电子对)，而在激发态则为中性。在光致发光复合能中有一附加的库仑作用能 $E_c$，其来源于离子化的施主和受主的相互作用，由下式给出：

$$E_c = e^2/4\pi\varepsilon\varepsilon_0 R^2 \tag{7-22}$$

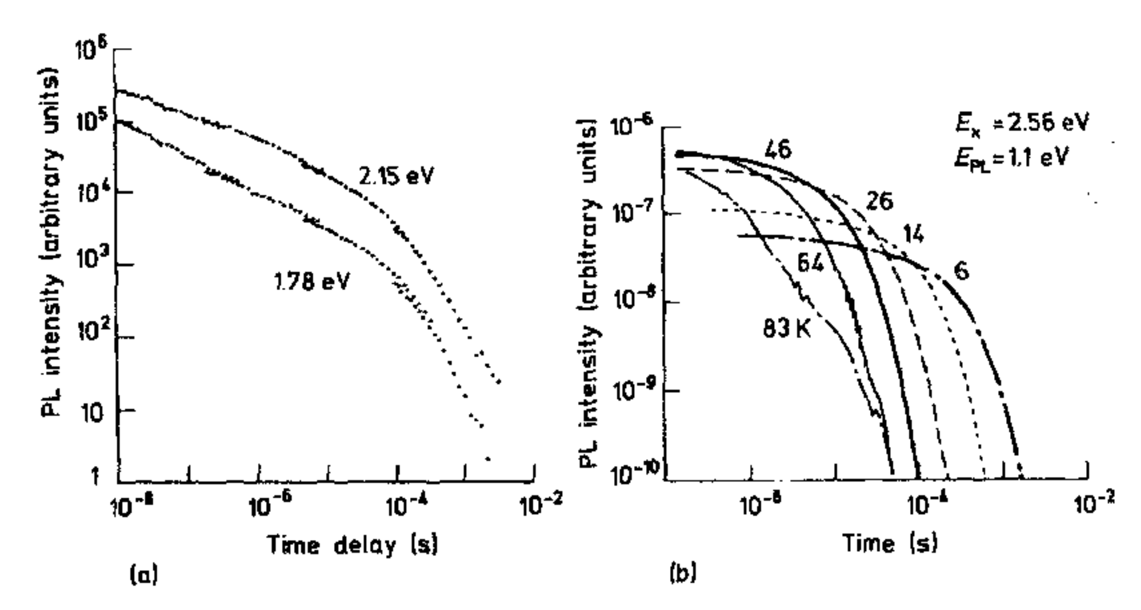



图 7-39　硫族化合物材料中光致发光的时间衰减。(a)无定形 $As_2Se_3$(Higashi 和 Kastner，1983)；(b)晶态 $As_2Se_3$(Robins 和 Kastner，1984)

这样，光致发光能便为

$$E_p = E_p^{\infty} + E_c \tag{7-23}$$

其中 $E_p^{\infty}$ 为对应于无穷分割的能量。辐射复合速率由结点间电于通道速率来决定。其值为

$$v = v_0 \exp(-2\alpha R) \tag{7-24}$$

其中 $\alpha$ 为波函数空间扩展，改变施主和受主格位间的距离 $R$ 可得到所测量的光致发光能量与时间之间的相互关系。从式(7-23)和(7-24)中，可以预期随着延迟时间的增加光致发光能向低的光子能量移动，并符合以下公式(Higashi 和 Kastner，1981)：

$$\langle E_p(t) \rangle = E_p^{\infty} + \frac{2\alpha e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 \ln(v_0 t)} \tag{7-25}$$

光致发光峰宽度 $\Delta(t)$ 随延迟时间增加而变窄：

$$\Delta^2(t) = \sigma^2 + \left[\frac{2\alpha e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 \ln^2(v_0 t)}\right] \tag{7-26}$$

其中 $\sigma$ 为假定的高斯齐次线形的宽度。体现在等式(7-25)和(7-26)中的与时间的关系看来已在实验中观测到(Higashi 和 Kastner，1981)。

• p. 427 •

对于长时间光致发光的衰减，Higashi 和 Kastner 认为这样的慢速(长时间)是由与自旋相关的禁戒量子机制选择定则所决定的，尤其是来自于(通常是禁戒的)一个

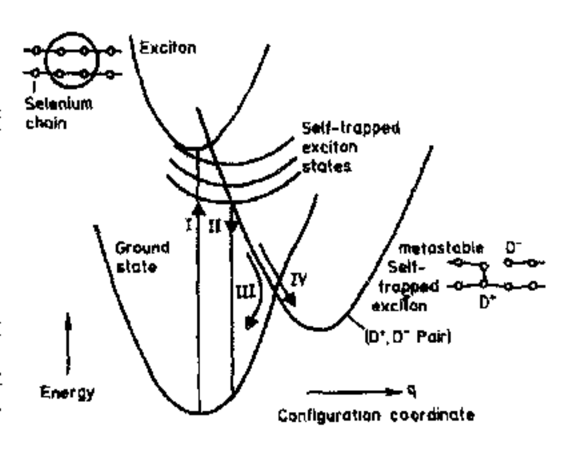



图 7-40　硫族化合物玻璃中激子自俘获模型的示意图。光激发(Ⅰ)到一激子态后可产生二个无辐射衰减通道(Street，1977)，一或者直接回到基态(Ⅱ)，或到可以看作为 $D^-$—$D^-$ 对的亚稳的自俘获激子态(Ⅳ)。换句话说，自俘获激子态可在晶格变形不太严重的地方，起着(三重态)辐射复合光致发光中心(Ⅰ)的作用(Elliott，1990)

自旋三重激发态构型和一个单一的基态(即自旋对)间的跃迁。支持三重激发态的进一步的证据来自光检测磁共振(ODMR)的测量(见 Cavenett,1981)。两种可能涉及三重激发态的光致发光中心为自俘获激子(STE),初始的自由光致激子随后可通过在有晶格局部变形的地方形成自俘获(局限)态来降低自身的能量(见图 7-40)(Emin,1980;Murayama 等,1980);Street(1987)提出这些自俘获激子的亚稳态的变体可来自光致键转换,其源于相邻价态变换的电子对(IVAP)(见图 7-40)。换句话说,原有的 IVAP 缺陷可成为三重态激发态的结点(Higashi 和 Kaster,1981)。

## 7.5 光-电性质

### 7.5.1 电子结构

硫族化合物材料的态电子密度包含主要由类 p 键(σ)轨道的价带和由反键(σ*)轨道形成的导带,价带的顶部由硫族派生出的 p 型非键轨道和位于带底部的非键 s 态所构成(见图 7-41$As_2Se_3$ 的示意图,图 7-34(a)为态密度的计算值(Vanderbilt 和 Joannopoulos,1981))。对不同硫族化合物态密度的大量计算均验证了该图表,尽管其孤对带的差别甚微,即在砷的硫族化合物中(Bullett,1976;Althaus 等人,1981)p-σ 和 p-π 态的混杂要比在纯硫族(Joannopoulos 等人,1975)或锗硫族化合物中多得多。电子态密度可通过光发射技术来进行实验上的测试,如已对硒(Takahashi,1982),$As_2X_3$($X$=S,Se,Te)(Bishop 和 Shevchik,1975)和 $GeX_2$($X$=S,Se)等(Takahashi 和 Harada,Hindo 等,1980)进行了测定,在价带顶部的孤对带也可以清楚地看到(见图 7-42)。XPS 和 UPS 光谱中的变化也被用来证明在冷基板上沉积的无定形 GeSe 薄膜具有 3∶3 的配位,但在热退火后变为 4∶2(Takahashi 和 Sagawa,1982)。

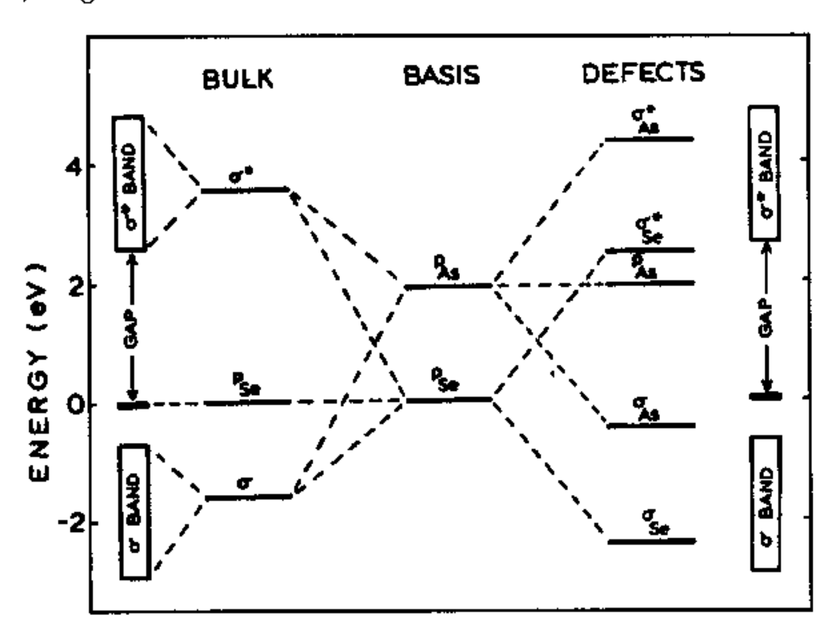


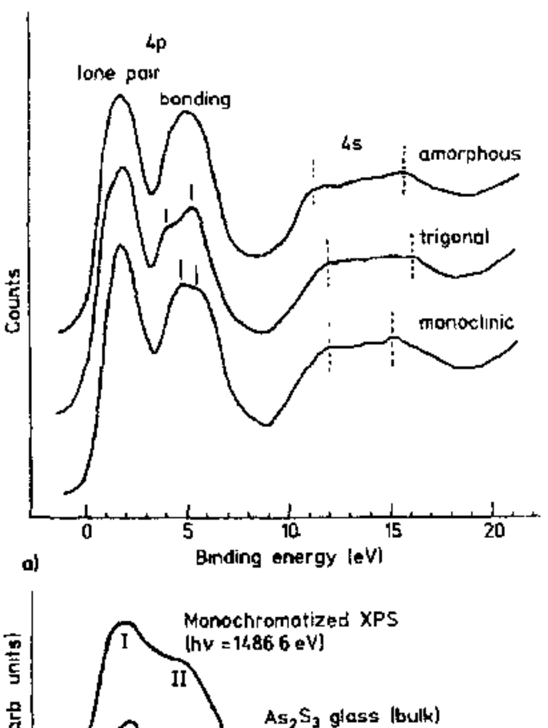

图 7-41 根据原子和分子的轨道状态得到的 $As_2Se_3$ 中态电子密度起源的示意图(Vanderbilt 和 Joannopoulos,1981),也标出了各种缺陷态的位置

· p. 428 ·

无定形硫族化合物材料均为带隙约在1～3eV之间的半导体。影响带隙大小的因素有如下几方面：带隙宽度通常随硫族元素下列替换而增加：Te→Se→S；而对硫族化合物来说，其带隙随组分而变化并在化学计量配比下出现极值，如在 $As_xS_{1-x}$ 系统(Fisher 等，1976)和 $As_xSe_{1-x}$ 系统中(Kosek 等，1976)出现最小值，在 $Ge_xSe_{1-x}$ 系统中出现最大值(Tronc 等，1973)。Shimakawa (1981)用简单的混合物模型计算了这种随组分的变化，此时硫族化合物 $A_xC_{1-x}$($A$=Ge,As；$C$=S,Se)的能隙 $E_g$ 可表示为两部分的和，一部分和有序的组分(化学计量配比)有关，另一部分和过剩元素有关，两部分的权重与其原子分数相关，即

$$E_g = yE_g(A) + (1-y)E_g(A_mC_{1-m}) \tag{7-27}$$

其中 $A_mC_{1-m}$ 为化学计量组成。



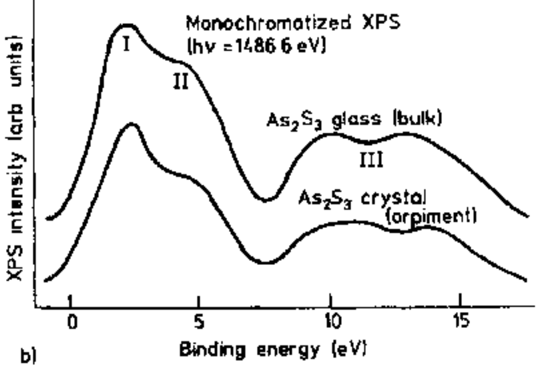




图 7-42 (a)无定形、三角体(t)和单斜(m)硒用镁 $K_\alpha$ 线测得的 X 射线发光谱(XPS)(Takahashi，1982)，在 t-和 m-硒中较高和较低的 4p 键带用短杠表示，近似的 4s 带宽用虚线表示；(b)玻璃态和晶态 $As_2S_3$ 的 XPS(Bishop 和 Shevchick，1975)

### 7.5.2 光学性质

在这部分内容中，我们将只考虑由价带(即 p-π 未成键轨道带)顶部和导带底部之间光跃迁而产生的无定形硫族化合物材料的光学性质，因此忽略了来自价带中较高能级或中部能级的高能跃迁(位于紫外和 X 射线区)。

· p. 429 ·

对半导体无定形硫族化合物来说，在光子能量与导致吸收边的带隙 $E_g$ 相近时，其吸收系数 $\alpha$ 会迅速发生变化。它可分为三个区域：Ⅰ——在光子能量最大处，这里 $\alpha$ 值也最高($\geqslant 10^4\ cm^{-1}$)，并趋于饱和值，价带和导带间的跃迁也在此发生；Ⅱ——处于吸收边上($10<\alpha<10^4 cm^{-1}$)；Ⅲ——位于声子能量最低处，$\alpha$ 值也较低 $\leqslant 10cm^{-1}$，此时带隙中的(缺陷)态和带间发生跃迁。在特定条件下(在无序相模型中，k 选择定则不再适用，见 Elliott，1990)，如果带隙附近的价带和导带间态密度呈幂函数变化的话，区域Ⅰ的吸收系数也随声子能量 $\hbar\omega$ 以幂函数规律变化，即

$$g_v(-E) \propto E^p \tag{7-28a}$$

$$g_c(E-E_0) \propto E^q \tag{7-28b}$$

同时

$$\omega\alpha(\omega) \propto (\hbar\omega - E_0)^{p+q+1} \tag{7-29}$$

其中 $E_0$为带隙的大小。在特殊情况下，当价带和导带边均呈抛物线形(p=q=1/2)时，式(7-29)变为

$$\omega\alpha(\omega) \propto (\hbar\omega - E_0)^2 \tag{7-30}$$

这样，$(\alpha h\omega)^{1/2}$对$\hbar\omega$作图应该是线性，并可推算(光学)带隙值 $E_0$。图7-43给出硫族化合物玻璃(和无定形硅)$(\alpha h\omega)^{1/2}$与$\hbar\omega$的关系。但是，并不是所有的硫族化合物材料的 $\omega\alpha(\omega)$都显示这种行为：无定形硒具有线性的能量关系；多组分硫族混合物(如 Ge-As-Te-Si)呈现与能量三次方的关系。应该指出的是，该方法得到的 $E_0$不一定正好与价带和导带迁移率边间实际带隙 $E_g$ 相等。部分不确定性来自于当$\hbar\omega\approx E_g$ 时无序相近似法的不适用性(Dersch 等，1987；Abe 和 Toyozawa，1981)；其结果是，光吸收不仅取决于如式(7-29)所示的能态的参与密度，亦取决于与能量有关矩阵元项。

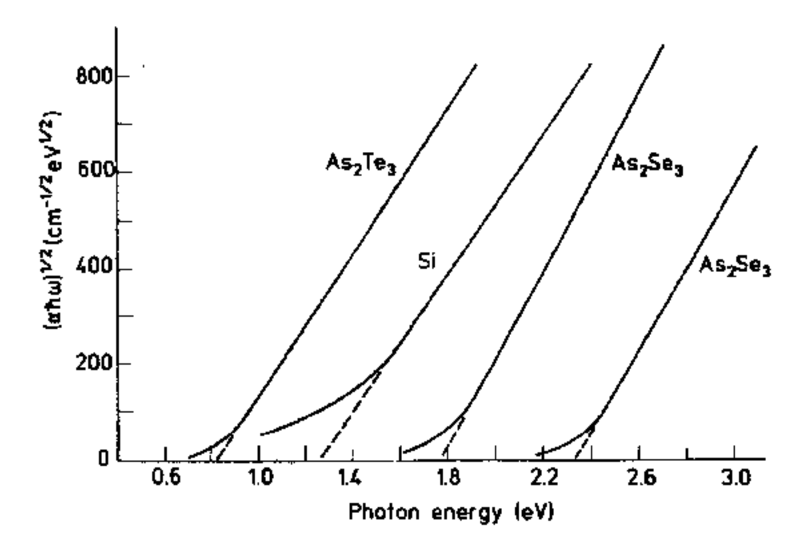



图7-43 各种硫族化合物玻璃光吸收系数$(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$与$\hbar\omega$的关系(Mott 和 Davis，1979)

无定形半导体中光吸收边并无如式(7-29)或(7-30)所预期的那么陡，而是在带隙区有一长尾，它几乎与光子能量成指数规律变化：

·p. 430·

$$\alpha(\omega) = \alpha_0\exp[-\Gamma(E_0' - \hbar\omega)] \tag{7-31}$$

其中 $E_0'$是与带间跃迁中阈值能量 $E_0$相当的能量(见式(7-30))，$\Gamma$ 是与温度有关的常数，其值通常为10—25$eV^{-1}$。硫族化合物材料也具有 Urbach 边的行为。

·p. 431·

对于 Urbach 边的来源仍不清楚，但与两种普通的机制有关：在带边上价带和导带态密度能量的指数关系(忽略矩阵元的影响)而产生的 $\alpha$ 随能量的指数关系，或存在一种特殊的通用吸收机制，它导致 $\alpha$ 随指数变化的行为，如 Dow 和 Redfied(1970)的场变宽激发模型。对于前一种情况，Abe 和 Toyozawa(1984)及 Soukoulis(1984)等人已经从理论上指出，呈指数变化的带尾可能来自于与结构上无序相关的势能波动，而式(7-31)中斜率参量的倒数，$\Gamma^{-1}$，直接与无序程度相关。

Orenstein 和 Kastner(1981)及 Monzoe(1985)用瞬态空穴光电导测量从实验上验证了无定形 $As_2Se_3$具有指数变化带尾(至少在价带中)，见 Kastner(1985)的综述。在多陷阱模

型中观察到光电流按幂函数衰减需要一个按指数精确变化的态密度(Orenstein 和 Kastner,1981)。

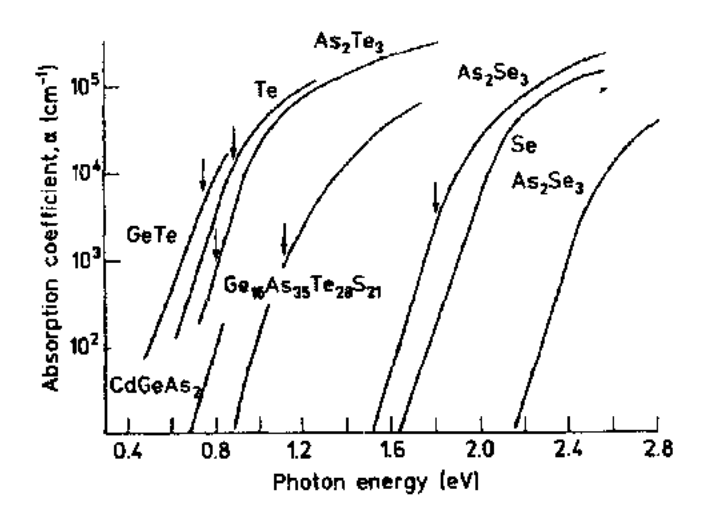



图7-44 硫族化合物玻璃的 Urbach 边(Mott 和 Davis,1979)

尽管从实验上已经证实了无定形 Si:H 中 $\Gamma^{-1}$大小取决于无序度(Cody,1984),但对于硫族化合物还不是很明确的。例如,Tanaka (1985)等人曾报道过 $As_2S_3$ 玻璃 Urbach 吸收边对 $\Gamma$ 的斜率并不随淬火温度 $T_q$ 而变化,虽然 Yang(1981)等人的 EXAFS 实验测量表明结构无序(As—S 键长)是随 $T_q$ 升高而增加。然而,光能隙(尤其是在 $\alpha=2\times10^3\mathrm{cm}^{-1}$处光子能量)却随 $T_q$ 的增加轻微的减小,这可能是由子同极键引入的影响(Tanaka 等,1985)。这些矛盾的结果可能是由于硫族化合物价带顶部的非成键轨道的本性所致。如果价带的尾部是引起 Urbach 边的主要原因,则分子内部(键长和键角)基本上不对非成键轨道带的宽度和 $\Gamma$ 产生影响。但由于在局部维度小于三的材料中非成键轨道-非成键轨道间的排斥作用随压力而增加,因此当施加压力时,非成键轨道带宽度预期会发生变化(见7.3.2.2)。此效应将导致压力引起的带隙减小(见图7-17),使带边尾部程度增加。在无定形硫族化合物材料中确实观察到 $\Gamma$ 值随压力而下降的现象($\Gamma^{-1}$升高)(见图7-45)(Tanaka,1989a)。

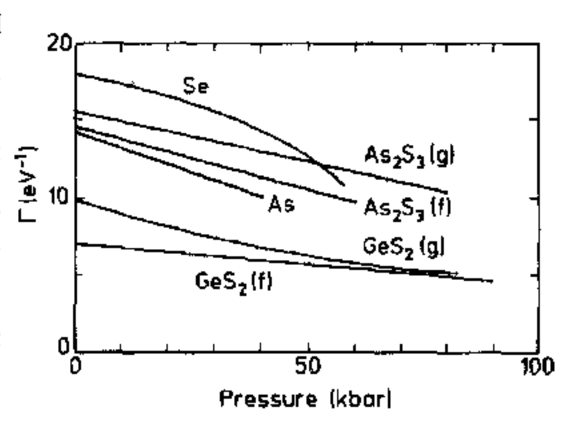



图7-45 无定形硫族化合物材料(g 为玻璃,f 为薄膜)Urbach 边的斜率参数 $\Gamma$ 与压力的关系(Tanaka,1989a)

·p. 432·

最后,我们讨论一下无定形硫族化合物光吸收曲线中低能区的情况。随 Urbacb 边声子能量的降低,α呈指数规律下降,这表明了这种纯(即无杂质和缺陷)材料在红外区具有良好的透明性。很明显,这一特性使硫族化合物在其透光窗口成为有吸引力的低损耗透光材料(Savage,1985),对应的 $\alpha$ 的最小值位子在光吸收边和多声子边,即态振动密度高能边之间(见图7-46(Strom 等,1974))。然而,氧化物和常见杂质会在低 $\alpha$ 的低频区产生不

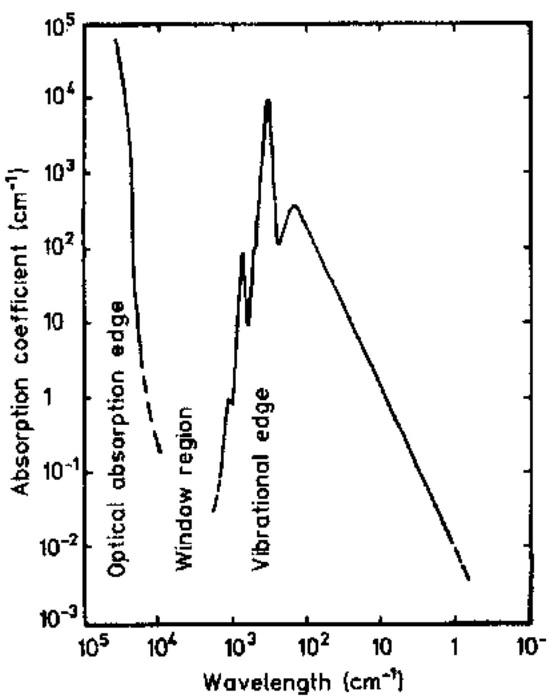



图7-46　玻璃态$As_2S_3$光吸收的V形图，表明了光学窗口是在光吸收边和多声子边之间(Strom 等人，1974)

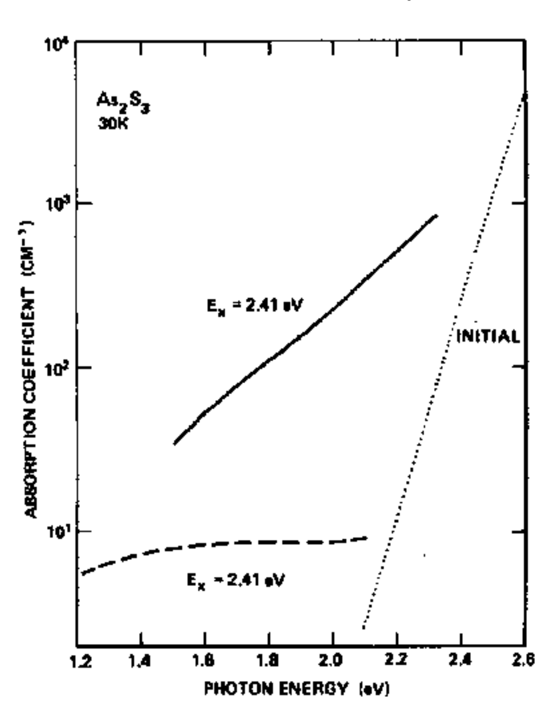



图7-48　玻璃态$As_2S_3$在30K时由强度为10(虚线)和100mW/cm²(实线)2.4eV的光所产生的中能光吸收。照射前的光吸收谱用点线来表示(Biegelsen 和 Street，1980)

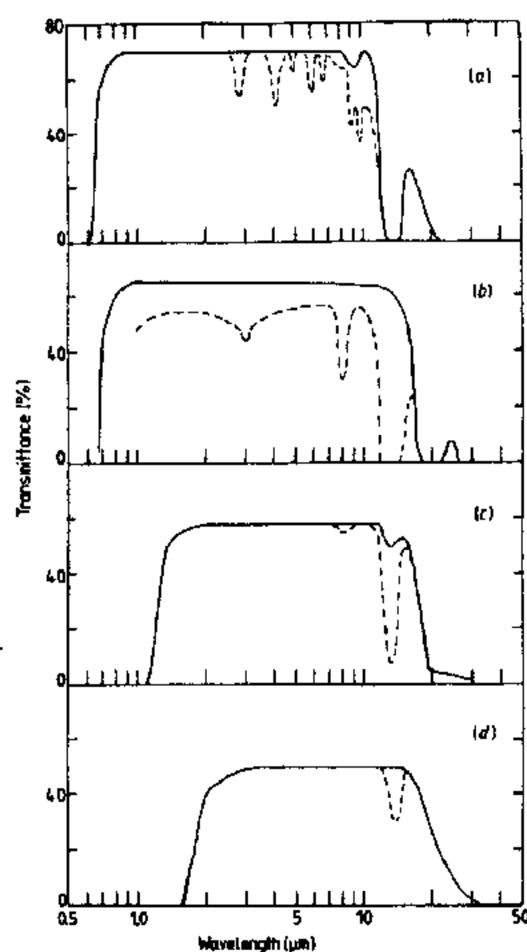



图7-47　硫族化合物玻璃的透射光谱(实线，杂质引起的吸收用虚线表示)。(a)$Ge_{30}As_{20}S_{50}$；(b)$Ge_{34}As_8Se_{58}$；(c)$Ge_{30}As_{13}Se_{27}Te_{30}$；(d)$Ge_{10}As_{50}Te_{40}$(Savage，1985)

希望的非本征吸收带(见图7-47)。此外，硫族化合物玻璃中的本征缺陷，如配位缺陷亦使中能区域光吸收增加。尤其在低温下样品遭到照射，产生亚稳的 ESR 信号时(见7.4.4.1)；这会导致在 Urbach 边缘外出现带隙中间吸收(见图7-48)，吸收带精确形状取决于照射光的强度和波长(Biegelsen 和 Street，1980)。这些带隙中间的吸收被描述为电子或空穴向导带或价带的跃迁，是由光致中性顺磁缺陷中心，如$C_1^0$所产生(Bishop 等，1977；Biegelsn 和 Street，1980)。

·p. 433·

表7-3收集了各种无定形硫族化合物材

料的光学性质。

### 7.5.3 电学性质

前面曾提到，无定形硫族化合物的带隙通常为1—2.5eV，因此它们是半导体。这样，其直流电导率 $\sigma_{dc}$ 与温度的关系常常是遵循简单的热激活：

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/kT) \qquad (7\text{-}32)$$

其中预指数因子通常在 $10^{-1}$—$10^{-4}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ 范围内，活化能 $E_\sigma$ 通常约为光能隙 $E_g$ 的一半，表明费米能级位于能隙的中间附近(Elliott，1984，1990)。通常，此系统中直流电学行为可理解为与价带或导带扩展态中迁移有关这样一种模型，这些扩展态是在分为扩展的和局部的能隙态迁移率边的外面(Mott 和 Davis，1979；Elliott，1984)。表7-4中给出了一些与无定形硫族化合物直流电导率有关的数据，Borisova(1981)曾对此做过更广泛的收集。

**表7-3 硫族化合物玻璃的光学性质**

| 材料 | $E_0$(eV) | 文献 |
|---|---|---|
| Se | 2.05 | 1 |
| $As_2S_3$ | 2.32 | 2 |
| $As_2Se_3$ | 1.76 | 2 |
| $As_2Te_3$ | 0.83 | 3 |
| $SiSe_2$ | 3.35 | 4 |
| $SiTe_3$ | 1.33 | 5 |
| $GeS_2$ | 3.07 | 6 |
| $GeSe_2$ | 2.18 | 7 |
| $Sb_2Se_3$ | 0.70 | 7 |

文献：1) Davis, E. A. (1970), *J. Non-Cryst. Sol.* 4, 107; 2) Mott, N. F. and Davis, F. A. (1979), *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, OUP; 3) Weiser, K. and Brodsky, M. H. (1970) *Phys. Rev. Bl*, 791; 4) Harris, J. H. and Tenhover, M. A. (1986), *J. Non-Cryst. Sol.* 83, 272; 5) Madhusoodanan, K. N., Philip, J., Asokan, S., Parathasa-rathy, G. and Gopal, E. S. R. (1989), *J. Non-Cryst. Sol.* 109, 255; 6) Ticha, H., Tichy, L., and Cernos-Kova, E. (1983), *Phys, Stat. Sol.* B119, K135; 7) Shimakawa, K. (1981), *J. Non-Cryst. Sol.* 43, 229.

**表7-4 硫族化合物玻璃的电学性质**

| 材料 | $E_\sigma$(eV) | $\sigma$(300K) ($\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$) | 文献 |
|---|---|---|---|
| Se | 1.10 | $\approx 10^{-16}$ | 1 |
| $As_2S_3$ | 1.14 | $\approx 10^{-17}$ | 2 |
| $As_2Se_3$ | 0.91 | $\approx 10^{-12}$ | 2 |
| $As_2Te_3$ | 0.42 | $\approx 10^{-4}$ | 2 |
| $GeS_2$ | 0.72 | $\approx 10^{-14}$ | 3 |
| $GeSe_2$ | 0.95 | $\approx 10^{-11}$ | 4 |

文献：1) Haetke, J. L. (1962), *Phys. Rev.* 125, 1177; 2) Seager, C. H. and Quinn, R. K. (1975), *J. Non-Cryst. Sol.* 17, 386; 3) Ticha, H., Tichy, L., Rysava, N. and Triska, A. (1985), *J. Non-Cryst. Sol.* 74, 37; 4) Narasimhan, P. S. L., Giridhar, A., and Mahadevan, S. (1981), *J. Non-Cryst. Sol.* 43, 365.

值得注意的是硫族化合物的 $E_\sigma \approx E_g/2$，且除在很低温度下外，通常其 $\ln\sigma_{dc}$ 与 $1/T$ 呈线性关系；这二者表明费米能级 $E_F$ 位于能隙的中间附近。看来 $E_F$ 本身并不位于能态带中(即在无光照射时，光吸收测定中观测不到中间的能态)，而是位于接近价带和导带的二个能带之间，归因于带负 $U$ 值的 VAP 缺陷(即 $C_3^+$，$C_1^-$，见7.4.3节)(Adler 和 Yoffa，1976)。由于费米能级是由固有缺陷所产生，因此想通过掺杂来控制硫族化合物电性是十分困难的。

·p. 434·

然而在特定情形下，无定形硫族化合物可通过掺杂来改变其电性。例如，在硫族化合物玻璃中掺入超过10at%的铋使其变为 n 型(Schottmiller 等，1968；Tohge 等，1979)，见 Elliott 和 Steel(1987)的综述(由于导致此种结果所需杂质浓度是如此之高，此现象或许应将其看作化学修饰体的作用，而不是传统的掺杂)。在 Ge-S(Tichy 等，1985)和 Ge-Se 玻璃

(Tohge 等，1980)中掺入10at%的铋可使其直流电导率增加7个数量级(见图7-49a)，在 p-n 掺杂转换时 $\sigma_{dc}$的剧变伴随相同铋含量下电导激活能 $E_\sigma$ 的剧降。另一方面，光能隙 $E_g$ 随着铋含量增高而连续下降至达到一稳定值(见图7-49(b))。铋含量对 $E_g$ 的改变要比掺锑的明显得多，掺锑大致符合 Shimakawa(1981)的混合物模型[见式(7-27)]。

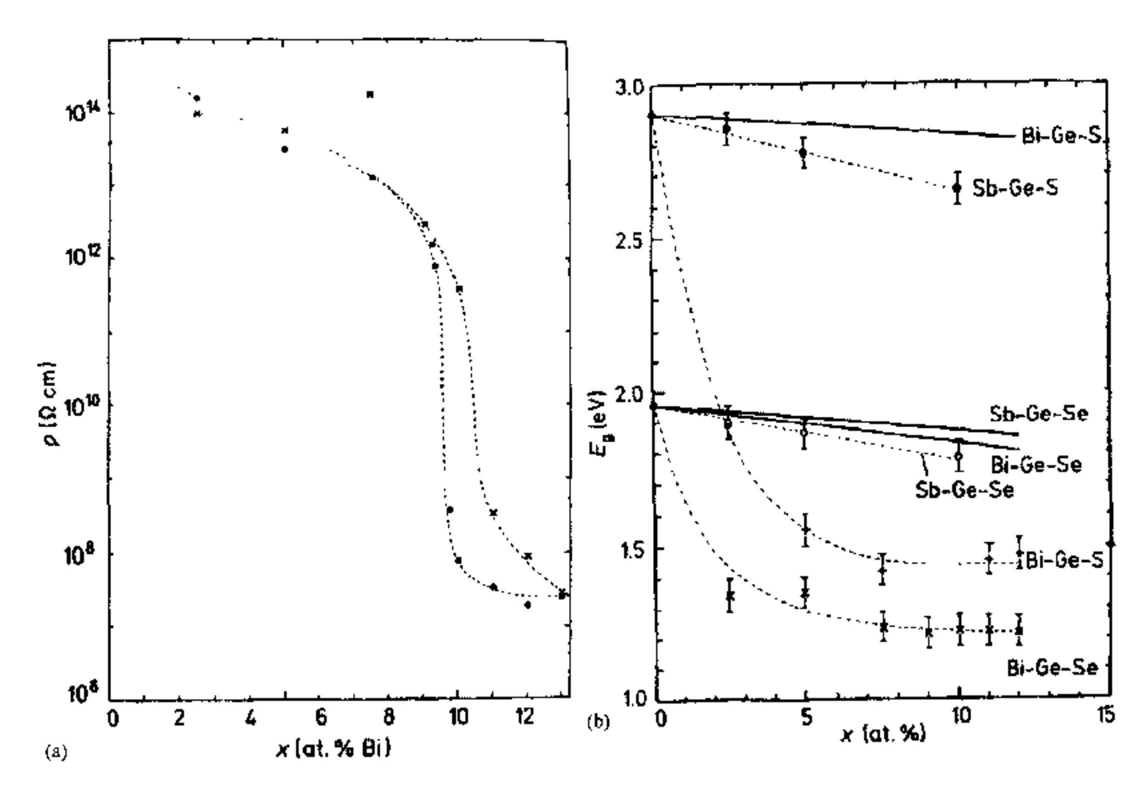



图7-49 铋的引入对硫族化合物玻璃电学和光学性质的化学修饰剂的作用(Elliott 和 Steel，1987)。(a)电阻率 ρ(o：Bi-Ge-Se，x：Bi-Ge-S)；(b)光能隙 $E_g$(实线是按式7-27计算值，虚线是按目力描出)

·p. 435·

对铋的影响有二种不同的解释，其一是将电学性质改变描述为在 n 型 $Bi_2X_3$($X$=S，Se)团簇中发生了微分相而产生非均匀(渗透)传输机制(Tichy 等，1985)；另一种假定杂质铋以带电状态均匀分布在玻璃结构中，导致了带电配位缺陷的相对含量发生变化，并使费米能级不固定某一处(Nagels 等，1983；Saiter 等，1985；Elliott 和 Stell，1987)。Elliott 和 Steel 对 Bi-Ge-S 玻璃的铋 $L_{\mathrm{I}}$ 边的 EXAFS 结果分析表明，铋通常与三个硫族原子配位，但当铋约5at%时 Debye-Waller 因子发生明显的变化，这种变化使铋格位处静态无序程度增加，并形成带正电荷的 $Bi_3^+$。但是 Sotiropoulos 和 Fuhs(1989)在无定形的 Bi-Ge-Se 溅射薄膜中没有发现 $E_\sigma$ 的突然变化，因此 $\sigma_{dc}$的变化应归因于合金化产生的带隙减小。

也发现了其它杂质对无定形硫族化合物电学性质的影响，如 Pb-Ge-Se 玻璃中的铅(Tohge 等，1987)，在共溅射 $As_2Se_3$薄膜中的镍(Barclay 等，1985)和在无定形硒薄膜中的钾和铷(Abkowitz 等，1985)。

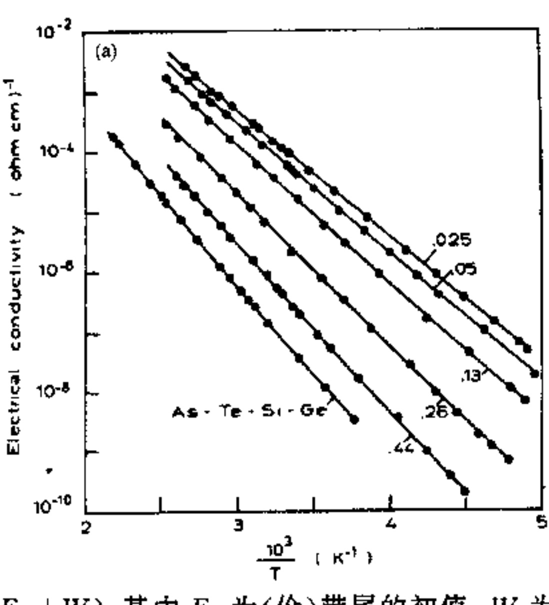
空穴是无定形硫族化合物材料中主要的电荷携带体，其通常为 p 型半导体。电荷载体的正负不能通过总是反常的霍尔效应测试来确定，但可从热电功能(热功)$S$ 来得到：

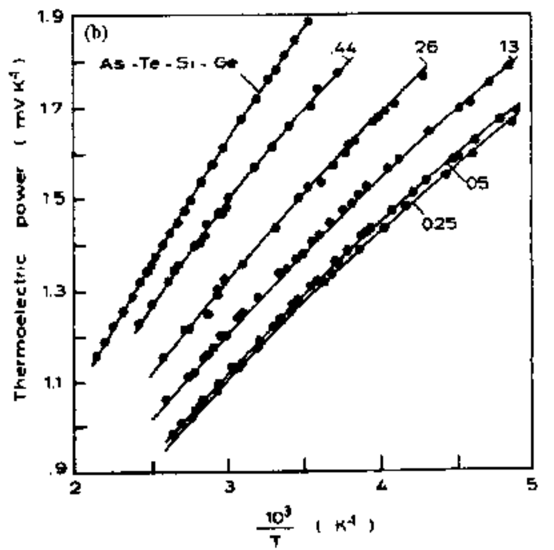
$$S = \Pi/T \tag{7-33}$$

其中 $\Pi$ 为泊尔帖(Peltieer)系数。在迁移率边缘外扩展态中的电导模型中，热功可写为(Mott 和 Davis，1979)

$$S = \pm \frac{k}{|e|}\left(\frac{E_s}{kT} - \frac{\gamma}{k} + A\right) \tag{7-34}$$

其中 $E_s = E_\sigma$，$\gamma$ 为相对于 $E_F$ 的(发生电导的)带边与温度关系中的(线性)系数，$AkT$ 为迁移电子相对于迁移率边的平均能量。这样，该模型中 $\sigma_{dc}$ 和 $S$ 对 $E_\sigma$ 都应具有相同的激活能。事实上，硫族化合物玻璃的热功活化能通常约为0.1—0.15eV，小于其直流电导率的活化能(见 Nagels，1979；Mott 和 Davis，1979)。对这种不一致有两种解释。在 Nagels(1979)提出的双通道模型中，假定电导能以两种方式同时发生，一种是在迁移率边缘外的扩展态中，另一种在低于迁移边的局域带尾中；在后一种情况中，$\sigma_{dc}$ 的活化能 $E_\sigma = (E_F - E_A + W)$，其中 $E_A$ 为(价)带尾的初值，$W$ 为电子跳跃能量，并假定这些能量都不随温度而变化。而热功活化能可简单写为 $E_s = E_F - E_A$，没有 $E_\sigma$ 中 $W$ 这一系项(Nagels，1979；Mott 和 Davis，1979；Elliott，1984)。Emin(1973，1976)提出了一个非常不同的模型，该模型中电荷载体(如硫族化合物材料中的空穴)因强的电子-声子耦合而形成了小的极化子。在这个模型中，可估算出 $\sigma_{dc}$ 和 $S$ 间活化能的差值，因为极化子的跳跃能量只出现于 $E_\sigma$ 的表达式中。实验上已证实了这两种模型都有缺陷，尽管对小极化子理论已预料到在一定条件下霍尔迁移率 $\mu_H$ 应为热激活的，且其活化能为直流电导迁移率活化能的三分之一。在硫族化合物玻璃中已发现了 $\mu_H$ 这种微弱的温度依赖性(见图7-50(Nagels，1979))。



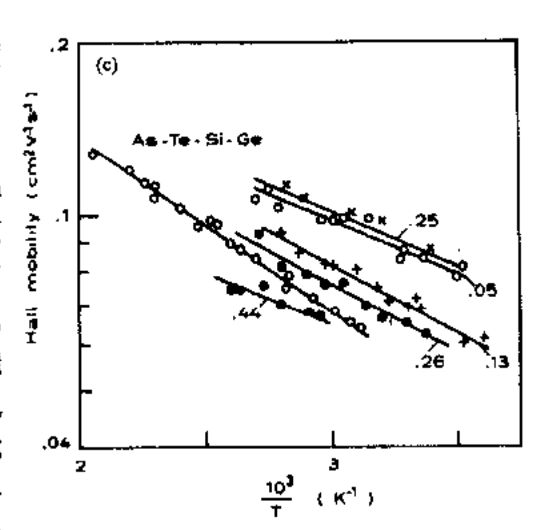




图7-50 五种 $AsTe_{1.5}Si_x$ 玻璃和一种 $As_{0.3}Te_{0.48}Si_{0.12}Ge_{0.1}$ 玻璃的电迁移数据。(a)直流电导率；(b)热功；(c)霍尔迁移率(Nagels，1979)

并且，对小极化子运动的跳动结点的某些几何条件，也可预料到霍尔系数一种反常的符号(Elliott，1984，1990)。

·p. 436·

关于非晶质半导体导电过程更近的理论工作使这些不同的观点趋于一致。Abrahams(1979)等人建立的局域定标理论得出结论，认为在三维材料中很可能不存在尖锐迁移率边。这样双通道模型则难以成立。Miiller 和 Thomas(1984)，Fenz 等人(1985)及 Dersch(1985)从理论上分析了电子-声子的相互作用后，提出声子导致的反定位的发生。这样在一定温度下，带尾的电子态变为不被限制的了，主要通过声子参与的跳跃过程就可产生电传输。

在很低温度下，尤其在高无序的用气相沉积法制备的硫族化合物材料中，可观察到如同直流电导率 Mott 定律表征的可变范围内的跳跃电导(见 Mott 和 Davis，1979)：

$$\sigma_{dc} = \sigma_0' \exp(-A/T^{1/4}) \tag{7-35}$$

·p. 437·

例如在用射频溅射沉积到77K 的基片上的无定形 $As_2Te_3$ 薄膜(Hauser 和 Hutton，1976)中。在这种情况下，电导通过位于能隙中间 $E_F$ 态上的(顺磁)缺陷间可变范围的跳跃来实现。在块状硫族化合物玻璃或退火好的薄膜中不易观察到可变范围的跳跃导电现象，这是因为与硫族化合物中配位缺陷有关的负有效相关能导致了远离 $E_F$ 的、自旋成对的带电缺陷的形成(见7.4.3节)，并且因为电声耦合太强以致跳跃速率小至几乎观察不到。

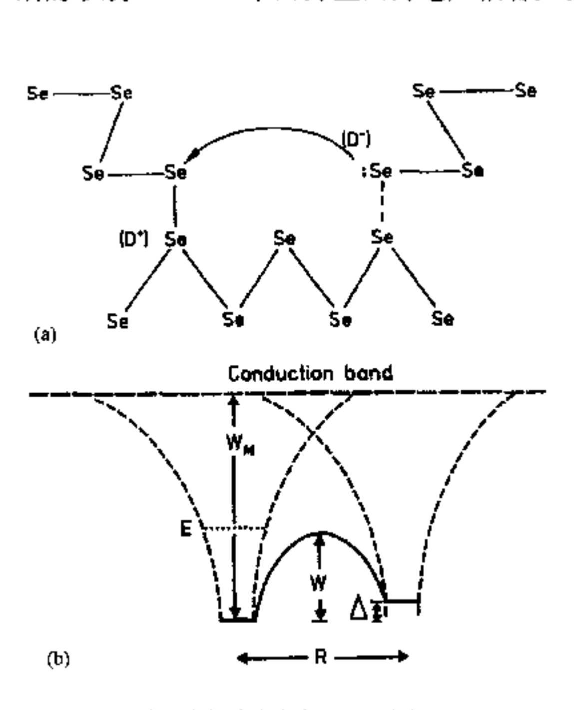



图7-51 硫族化合物玻璃中直流电导率的相关势垒跳跃(CBH)模型(Elliott，1987)。(a)在无定形硒中二个电子迁移而产生 $D^+$，$D^-$($C_3^+$，$C_1^-$)缺陷中心相互转变的示意图；(b)由于库仑相互作用相距 $R$、二个带相反电荷的缺陷中心双电子跳跃活化能势垒从 $W_M$ 降低到 $W$ 的示意图。格位的无序能 Δ 也表在图中

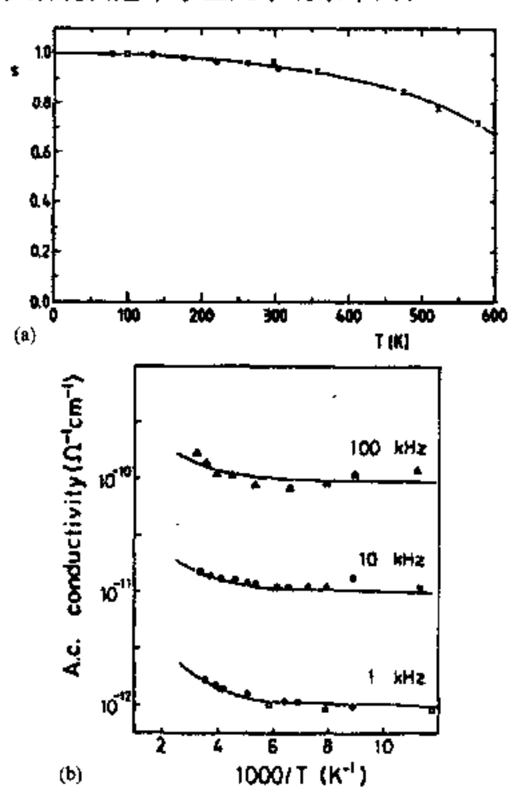



图7-52 用 CBH 模型解释玻璃态 $As_2Se_3$ 的实验结果(Elliott，1987)。(a)频率指数 $s$ 与温度的关系；(b)在三个频率下交流电导与温度的关系

和其它无定形半导体一样，硫族化合物的(交流)电导率亦随频率而变化，在频率范围为$10<\omega<10^9 s^{-1}$时，具有随频率幂函数变化的依赖性，即

$$\sigma(\omega) = A\omega^s \tag{7-36}$$

其中$s<1$，$A$与$s$均与温度有(弱)的关系。在高温或低频下，直流电导率占主导，因为其与温度的依赖关系远大于$\sigma(\omega)$。这样，总的测量电导率可写为

$$\sigma_{tot}(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma(\omega) \tag{7-37}$$

(从式(7-37)可以看出直流和交流电导率起因于不同的机理；如果其起因于相同的机理，则$\sigma_{dc}$便是当$\omega\to 0$时$\sigma(\omega)$的极限值)Elliott(1987a)曾对无定形硫族化合物材料交流电导率的特性作过详尽的综述。

看来能对交流特性的实验结果进行最合理解释的机理是Elliott(1977，1987a)提出的相关势垒跳跃模型(CBH)。在该模型中，假定两个电子(一个双极子)在所加的交流电场的影响下在带有相反电荷的缺陷格位(如$C_3^+$，$C_1^-$——见图7-51(a))间跳跃，或单个极化子在格位$C_3^+$，$C_1^0$和$C_1^-$，$C_1^0$对之间跳跃。该过程的跳跃速率与活化能$W$有关，而活化能$W$又与通过载流子和缺陷间库仑作用力产生的格位间的距离$R$相关(见图7-51b)，对一双极子来说：

$$W = W_M - 2e^2/\pi\varepsilon\varepsilon_0 R \tag{7-38}$$

·p. 438·

其中$W_M$为最大势垒高(当$R=\infty$)，其值与(光)能隙相对应(Elliott，1987a)。交流电导率因此可按下式来计算(Elliott，1977，1987a)：

$$\sigma(\omega) = (\pi^3 N^2 \varepsilon\varepsilon_0 \omega R_\omega^6)/12 \tag{7-39}$$

其中$N$为缺陷浓度，在频率$\omega$时跳跃距离$R_\omega$为

$$R_\omega = 2e^2/\{\pi\varepsilon\varepsilon_0[W_M - kT\ln(1/\omega\tau_0)]\} \tag{7-40}$$

其中$\tau_0$为特征弛豫时间。直流电导率的频率指数$s$可由下式获得：

$$s = 1 - 6kT/[W_M - kT\ln(1/\omega\tau_0)] \tag{7-41}$$

该模型成功解释了如无定形$As_2Se_3$中交流电导的实验数据，如图7-52所示(Hirata等，1983；Giuntini等，1981)。然而在某些情况下硫族化合物，特别能隙较小的硫族化合物高温(≥300K)下$\sigma(\omega)$的温度依赖性要比双极子CBH模型(式(7-39)，(7-40))所预期的要强得多。Shimakawa(1982)认为该现象为原有的带电自旋成对中心在热致下形成了中性的顺磁中心($C_1^0$)所致。(式(7-18)的逆反应)，其为一激活过程；涉及此类缺陷的单个极化

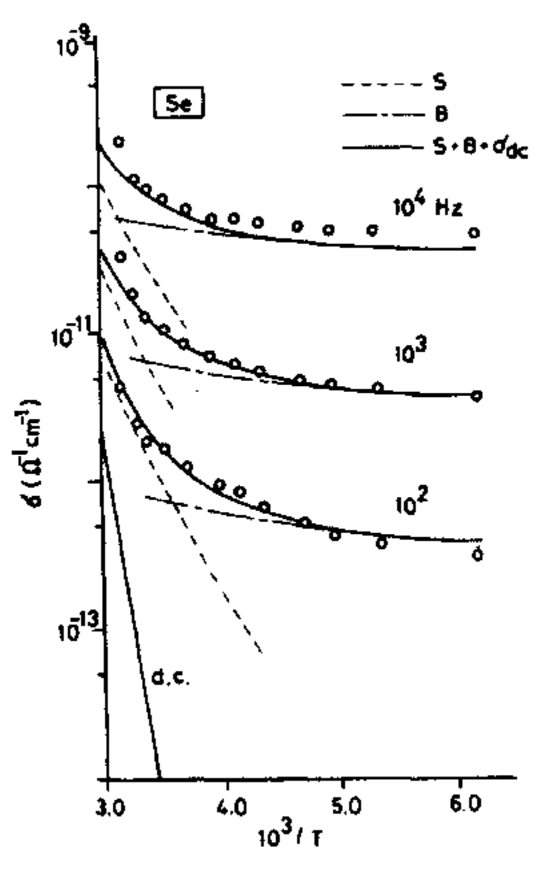



图7-53 CBH模型用单极子(S)和双极子(B)跳跃贡献对玻璃态硒的预测(Shimakawa，1982)

子的迁移被假定为起主要作用。从图7-53中可见，经过这样修正后，CBH模型可在很宽的温度和频率范围内来解释无定形硫族化合物的交流电导率。

### 7.5.4 光致转变

·p.439·

当吸收能量与光能隙相当的光子(或电子或离子的辐射)后，无定形硫族化合物材料会发生各种各样的转变。此转变通常被分成瞬态转变和亚稳转变两种。瞬态转变只有在样品被照射下才会发生：如光致发光(见7.4.4.2节)和光电导(见7.4.3节)，这些将不再进一步讨论。相反，亚稳转变在产生后还能保持，并将其再分为不可逆和可逆两种。也就是说，后者可通过加热样品至玻璃转变点 $T_g$ 进行退火去除。一些可逆转变与光激发原有的(配位)缺陷有关，如光致ESR(见7.4.4.1节)和光致带隙中间的吸收(见7.5.2节)，对它们还没有做进一步的探讨。Ka. Tanaka(1982)，Owen 等人(1985)；Elliott(1986)和 Ke. Tanaka

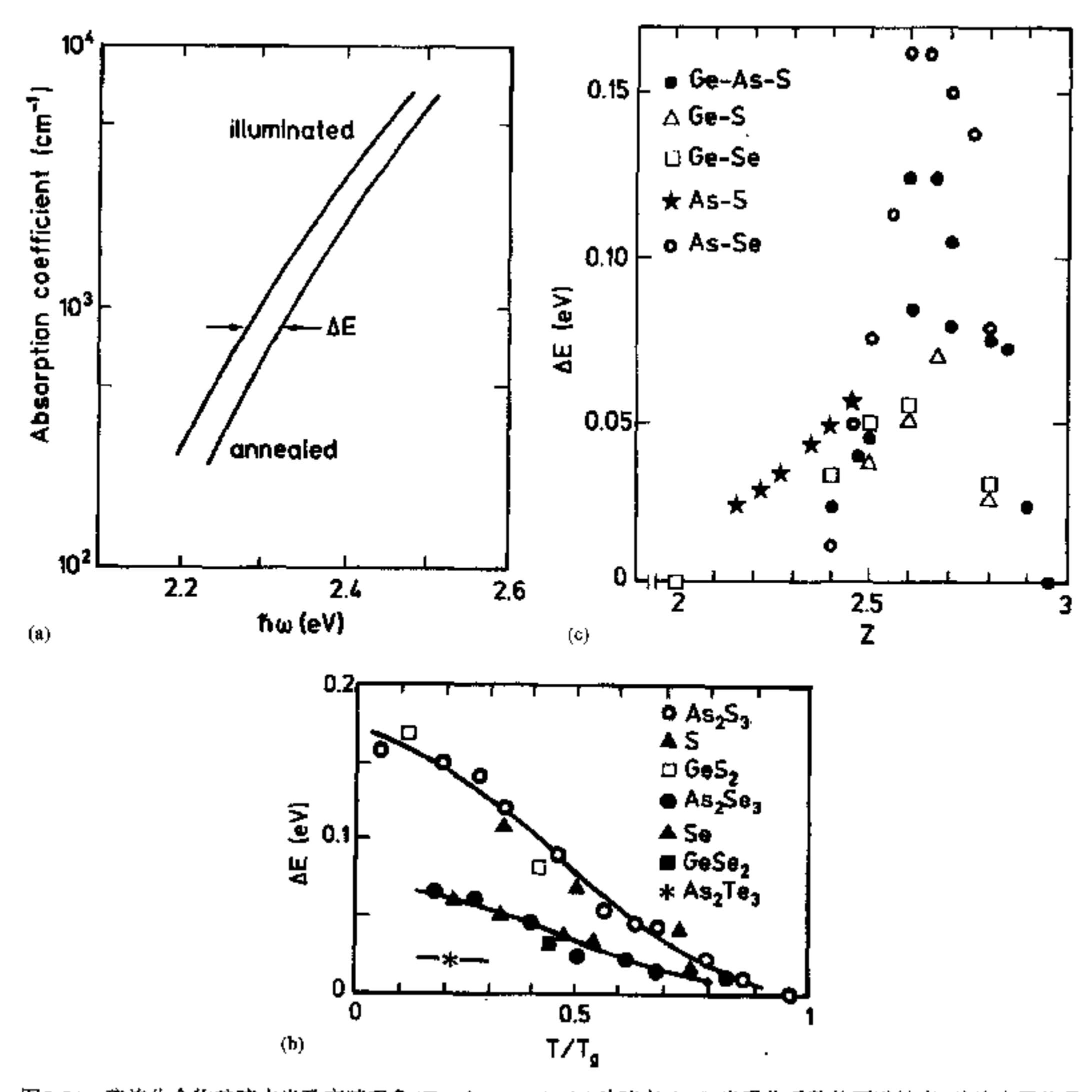



图7-54 硫族化合物玻璃中光致变暗现象(Tanaka，1990)。(a)玻璃态 $As_2S_2$ 光吸收系数的可逆转变，并给出了能量位移 $\Delta E$；(b)硫族化合物玻璃中光致变暗现象中 $\Delta E$ 与温度的关系，已归一化到玻璃转变温度 $T_g$；(c)硫族化合物玻璃中光致变暗现象中 $\Delta E$ 与有效配位数 $Z$ 的关系

(1990)就光诱发现象做了综述。

在不可逆光致转变中有各种不同的化学变化，包括金属光致溶解，光致结晶和薄膜的光致密现象。在光溶解过程中，在与硫族化合物带隙能量相当的光辐照下，与无定形硫族化合物薄膜接触的金属层（如 Ag，Cu 或 Zn）会溶入硫族化合物中（Kostyshin 等，1966；Ka. Tanka，1982；Doane 和 Heller，1982；Dwen 等，1985；Lyabin，1987）。有光化性的射线看来在掺杂金属和不掺杂的硫族化合物界面处被吸收（Owen 等，1985；Renie 和 Elliott，1985，1987），反应速度以及掺杂和非掺杂层间轮廓鲜明的界面形成是掺杂的硫族化合物材料成为溶解金属离子的一种超离子导电基体的结果。硫族化合物中另一种不可逆光诱发化学变化为光蒸发（Tanai，1981），在这种变化中首次观察到了无定形薄膜的光致氧化作用（Kolobov 等，1989），产生的易挥发表面氧化物随之蒸发。许多无定形硫族化合物材料，尤其是那些 $T_g$ 值较低的材料，在光照射下晶化（如硒（Dresner 和 Stringffellow，1968）和 As-Te-Ge（Weisor 等，1973））。此外，斜蒸发无定形锗的硫族化合物薄膜在光激发后其厚度（密度）发生了巨大的（约20%）变化，并呈柱状结构（Singh 等，1980）。已发现该效应系为空隙结构在光诱发下消失并形成了柱状的细微结构（Spence 和 Elliott，1989）。另一种不可逆的光致结构变化包括发生在不对称沉积的无定形硫砷薄膜中 $As_4S_4$ 分子的光致聚合，并形成一种更接近连续无序网络的结构（Nemanich 等，1987；Treacy 等，1980；Lowe 等，1986）；同样的过程也发生在雄黄（晶态 $As_4S_4$）的光分解形成雌黄（晶态 $As_2S_3$）的过程中（Porter 和 Sheldrick，1972）。

·p. 440·

对硫族化合物中可逆光致转变的了解比不可逆的要少；Elliott（1986）和 Ke. Tanaka（1990）曾作过有关的综述文章。关于可逆转变研究得最多的可能就是光致变暗了，其在光照下发生的 Urbach 边向低能方向平行位移，由此产生了在特定波长处光吸收的增加（见图7-54(a)）。低温照射下光吸收边位移值 $\Delta E$ 为最大（见图7-54(b)），在 $T_g$ 处这种转变会像产生时一样迅速地消除，$\Delta E$ 减小到零。有趣的是在硫族化合物的混合物中当原子的平均配位数 $m \approx 2.67$ 时 $\Delta E$ 呈现最大值（见图7-54(c)），如果玻璃中存在二维中程有序的话，该值为适宜于机械约束的最佳值（Tanaka，1986b）（见7.2.1节）。更有趣的变化是当用线性偏振光照射下的无定形硫族化合物时发生的光学性质的光致各向异性（如双色性和双折射）（Grigorovici 等，1983；Janossy 等，1984；Kimura 等，1985；Lee 和 Paesler，1987）。已提出了许多关于可逆光致变暗效应的理论模型，包括局部热效应（Malinovsky 和 Zhderov，1982），和显微光致结构形态变化（Kolobov 等，1981），键扭曲（Tanaka，1986，1978）和分子内部与分子间键断裂理论（Elliott，1986）等，但还缺少实验上的确凿证据。

·p. 441·

## 7.6 应　　用

开发利用块状玻璃或薄膜的易制备性，和通过合成更广的组成范围使其具有更多样的物理性质的能力，对无定形硫族化合物来说，存在着许多现实的和潜在的技术应用。下面将概述它的一些应用。

### 7.6.1 透红外光学元件

由于硫族化合物玻璃在红外区很宽的波长范围的透明性，使其可以作为红外透射光

学元件而得到重视，(见图7-47)，并根据其涉及光波长的不同，使其在更多方面可能获得应用(见第12章和第15章)。沿光纤长距离的通讯传输涉及到波长为1—4μm 范围内的激光辐射，尽管 Shibata(1981)等人从理论上预期玻璃态 $GeSe_3$在4.5μm 的损耗为$10^{-2}$dB/km，但硫族化合物光纤的实际损耗要比预期的本征损耗高得多(在3μm 附近为10—$10^3$dB/km)(Andriesh，1985；Kanamori 等，1985；Savage，1987)。三个因素能限制其在红外窗口透过，它们是杂质吸收，瑞利散射和缺陷吸收。氧化物、氢和碳化物是主要的杂质，必须将其浓度降低至 ppm 之下(见图7-47)。源于玻璃中密度和组成微小波动的瑞利散射与波长 λ 的四次方有关(Shibata 等，1981)：

$$\alpha(\lambda) \approx 8\pi^3(n^2 - 1)^2 \varkappa k T_g/\lambda^4 \tag{7-42}$$

其中 $n$ 为折射率，$\varkappa$ 为等温压缩系数，并假定在冷却通过 $T_g$ 点时波动被冻结，式(7-42)表明 $T_g$ 值低的(≈150—250℃)硫族化合物玻璃将具有相对低的瑞利散射。相反，看来与带隙中间相关的缺陷的吸收是硫族化合物玻璃透过损耗的主要来源(Nishii 等，1987)，这些材料较低的 $T_g$ 值会导致高的缺陷浓度而使其成为一个主要的缺点[参看式(7-21)]。因此，硫族化合物似乎并不适合于长距离干线通讯的应用。

·p. 442·

然而，对一些小范围应用来说，相对高的损耗就显得不那么重要了。其中一个应用便是外科手术、切割和焊接应用中的10.6μm 高功率 $CO_2$激光的传输。Bornstern 和 Croitoru (1985)，和 Bornstern 等人已经报道了直径达500μm 的实心(多模)和中空的 As-Se 玻璃光纤在这方面的应用，其损耗已低于0.5dB/cm[1)]。

Savage(1985，1987)报道了将硫族化合物玻璃作为3—5μm 和8—14μm 大气窗口的透红外光学元件用于热侦察装置中，分别探测热的和室温下的物体。

Cimpie 和 Kosek(1987)介绍了用非晶态硫族化合物玻璃薄膜作为减反射膜在红外光学元件(如滤光片)中的应用，这取决于可通过改变组成获得不同的很宽范围的折射率(RI)(从 As-S 系统的2到碲基系统3.5)。薄膜的 RI($n_1$)与光学元件本身 RI($n$)的良好匹配有可能使反射率达到零：

$$n_1 = \sqrt{n} \tag{7-43}$$

这样，对由晶体锗($n=4$)制得的光学元件来说，使用富硫的 As-S 薄膜便可达到良好的 RI 匹配(Cimpl 和 Kosek，1987)。

此外，Andriesh(1985)对非晶质硫族化合物玻璃薄膜在集成光学中作为被动和激活(波导)元件的可能应用作了综述。硫族化合物玻璃的声光系数较大(大约比 $SiO_2$玻璃大两个数量级)，使其可对在激活元件中传输的激光进行声光调制；估计这样的波导在0.63μm 处的损耗为3—5dB/cm，在1.15μm 则小于1dB/cm(Andriesh，1985)。

在高功率激光应用中，材料的非线性光学性质变得日趋重要(见12章)。非线性参量之一为折射率：

$$n = n_0 + n_2\langle E\rangle^2 \tag{7-44}$$

其中 $n_0$为与强度无关项，$\langle E\rangle^2$为与材料入射光有关的均方电子场。非线性项 $n_2$归因于电致收缩，热，电子极化或共振吸收效应。其中只有后两种可传输快速的(皮秒)非线性响应。

在半导体掺杂的玻璃中已发现了大的非线形效应(如掺 CdS 的硅酸盐玻璃)，尽管其

1) 原文如此，可能为0.5dB/m。——译者注

非线性源于共振吸收效应，相对应于非线性电子极化率表达式中三阶非线性项的虚数部分：

$$P^{NL} = \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 \qquad (7\text{-}45)$$

其中 $\chi^{(2)}$和 $\chi^{(3)}$分别为二阶和三阶电子磁化率。但是对于如硫族化合物玻璃这些具有高折射率的材料，其三阶非线性也会是很大的(Nasu 和 Mackenize，1987)。最近，Nasu(1989)等人发现了 $As_2S_3$ 和 $GeS_3$ 等硫族化合物玻璃的 $\chi^{(3)} = 10^{-12}$e. s. u.，该值比半导体掺杂玻璃大了将近一个数量级(在光透过区)，比石英玻璃大了两个数量级。因此，这些硫族化物材料可望在高透光区作为高速非线性元件而得到应用。

·p. 443·

## 7.6.2 静电印刷

直至最近，无定形硫族化合物最广泛的应用便是静电印刷或电子照相(见 Mott，1973；Pfister，1979；Madan 和 Shaw，1988，专题评论)。所采用激活的光接收器为用蒸发获得的薄膜形无定形硒，可能还含添加少量的砷或其它元素以防止析晶。

·p. 444·

电子照相最基本的要点是将光像转换为静电像，图7-55图示了该过程。将薄膜置于电晕放电装置之下，光电导的硒膜表面便首先在表面位差为≈700V 下带上了正电。然后带电的光接收器在从需复印纸张反射过来的光之下曝光。纸张白的区域优先将光反射出去，射到薄膜上的这些光子在近表面处被强烈吸收，并产生电子-空穴对。在光电子中和了位于表面的正电荷的同时，空穴在表面电位差的作用下穿过薄膜，中和了从铝基板上诱发的负电荷。一个负的映像就在表面电荷分布中形成了。潜像在带负电性的摩擦起电的增色颗粒(被直径约为100μm的低熔塑料载体小球包围的颗粒直径约为10μm的碳黑颗粒)下进一步显现；这些颗粒被吸附在光接受薄膜带有正电的区域上。最后，通过吸附增色剂颗粒将显现的映像转移至纸面，电晕充电到与增色剂的相反的极上，在那上面纸被加热，增色剂颗粒熔化，并面定在上面。

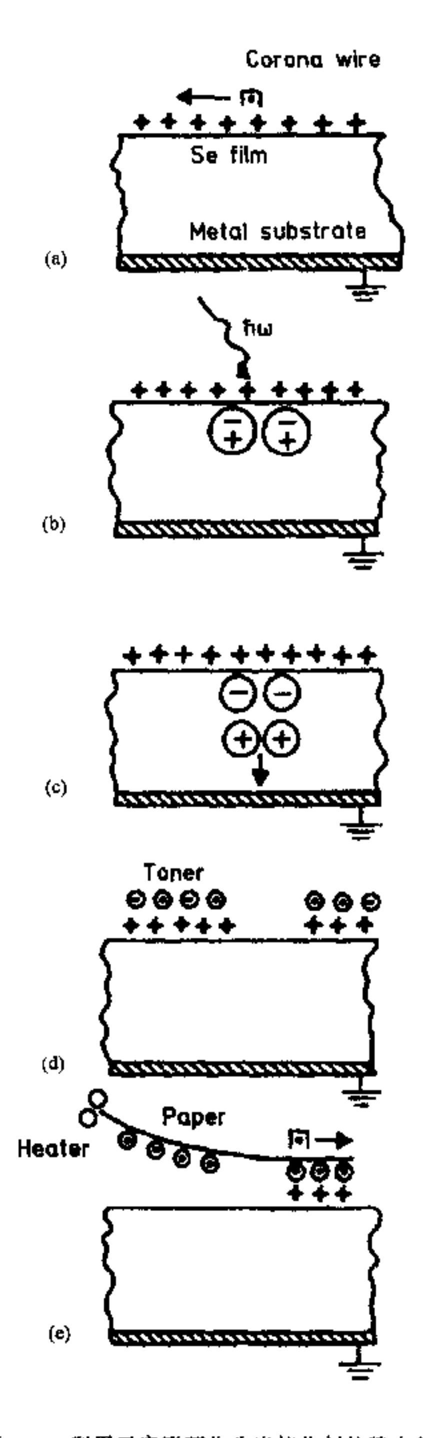



图7-55 利用无定形硒作为光接收剂的静电复印过程示意图(Elliott，1984，1990)。(a)通过电晕放电使表面带正电荷；(b)光接收器被从需复印文件反射出的光子曝光；(c)表面电位通过光致电子局部放电，空穴穿过薄膜；(d)潜像通过带负电的增色颗粒被表面带正电荷区域吸附而进一步显现；(e)通过第二次电晕放电和随后的加热纸张使调色剂颗粒熔化，影像转移到纸张上

作为合适的光接收剂的材料，对其有一定的要求。黑暗中它必须具有高电阻($\rho \geq 10^{12}$ $\Omega \cdot cm$)，这样在曝光后表面电位 $V_0$不会有明显的降低，图像对比度也不会被薄膜表面横向电荷流所丧失(见 Madan 和 Shaw 关于所需条件的全面讨论(1988))。材料必须具有高的光电导性，在相配光源输出波长处载流子产生的量子效率要接近于一。此外，必须可生产出无缺陷的大块薄膜，材料曝露在强光下和高电场条件下需具有高的机械性能，在化学上必须是惰性的。尽管无定形硒满足这些条件，但由于其较软、有毒性、并易于结晶，所以在作为光接收器已正在被无定形 Si:H 所取代(Kawamura 和 Yamamoto，1982；I. Shimizu，1985)。

### 7.6.3 平版印刷

硫族化合物材料在各种平版印刷中被用作保护层，所有这些都利用其光致结构变化作为成像过程的基础(见7.5.4节)。例如，硫族化合物玻璃或薄膜经光充分照射后产生光致暗，同时导致其化学性质，尤为显著的是在碱性溶液中侵蚀性质的变化。如 Petkov (1988)等人发现蒸发的 As-S 薄膜经辐照后其溶解速率提高了十倍，这一特性可用来作为正像平板印刷过程的基础(见图7-56a)，其线宽度低于1μm。尽管关于此种行为的详细机理还不清楚，但很有可能是由于光致断键所致。

·p. 445·

另一种基于硫族化合物中光诱发效应的平板印刷技术是利用了金属的光致溶解现象(见7.5.4节)。这里，能量与硫族化合物带隙相当的光(或电子，离子)辐射使金属离子(通常为 $Ag^+$)从与其相接触的富金属区扩散进入非晶态硫族化合物材料中：富金属区既可以是蒸发的金属薄膜，亦可以是将硫族化合物浸泡在 $AgNO_3$溶液中而形成的含有 $Ag_2X$($X$=S，Se)的浸积涂层。在入射光的作用下 $Ag^+$离子发生穿过硫族化合物薄层(厚至约20μm(Kokado 等人，1976))的扩散和可忽略的横向扩散，直至硫族化合物薄膜中金属离子发生饱和或富金属区枯竭为止(Doane 和 Heller，1982)。该行为产生了负像平板印刷过程，因为在用湿浸蚀法显像过程中曝光区域(光致溶解)变成了抗碱性；相反，保护层未曝光区域也可用干法浸蚀，如使用 $CF_4$或 $SF_6$进行等离子体浸蚀。平板印刷过程的示意图见图7-56(b)。

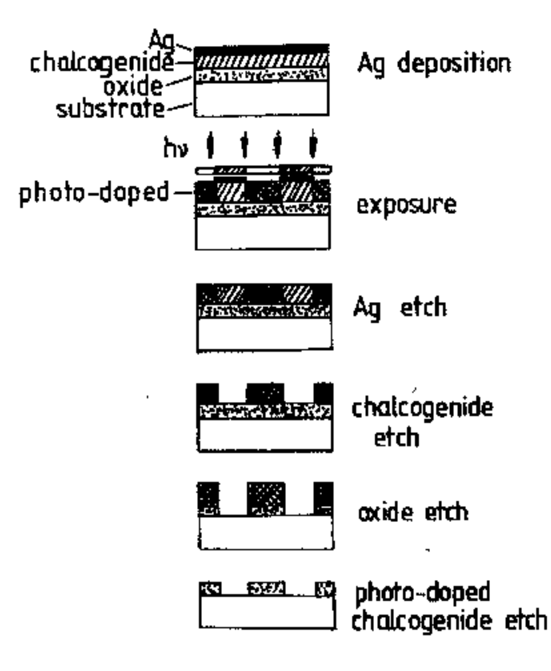



图7-56 基于银在硫族化合物玻璃中光致溶解的平板印刷过程(Elliott，1985)

从扩散研究中可发现(Kawamoto 和 Nishida，1977)，金属掺杂的硫族化合物可成为金属离子的高导电(超离子)介质，它大大地促进金属溶解和随后的离子传输。使用 Ag-Ge 硫族化合物保护层有可能实现亚微米(0.3—0.5μm)溶解，尤其是采用浸积涂层和紫外照射时(Huggett 和 Lehmann，1985)。这一异常的性能部分是由于浸积涂层的边缘尖效应

(Tai 等人,1982),在那里的超离子 $Ag_2Se$ 源层中发生了 $Ag^+$离子从未曝光的富银区向曝光的贫银区的快速横向扩散。这一横向扩散主要发生在浓度梯度最大的边缘上,因此该效应抵消了通常与衍射有关的曝光剖面。使用聚电子束照射于 Ag-Ge 硫族化合物保护层也可获得非常高分辨率的图形(Yoshikawa 等,1977);亚微米(0.3$\mu$m)的分辨率很容易获得,最终分辨宽度实际上只有几百个埃。

### 7.6.4 固态电解质

通常,氧化物玻璃只是弱离子导体($\sigma_{ion}\approx10^{-6}\Omega^{-1}$)。然而,当用硫取代阴离子氧后却可大大地提高了离子电导率;如 $Li_2S$-$GeS_2$-LiI(Carette 等,1983),$Li_2S$-$B_2S_3$-LiI(Burckhardt 等,1984),$Li_2S$-$SiS_2$-LiI(Kennedy 和 Yang,1987),和 $Li_2S$-$P_2S_5$-LiI(Mercier 等,1981)为室温下 $\sigma_{ion}\approx10^{-3}\Omega^{-1}$的超离子导体材料(Souquet,1981,Pradel 和 Ribes,1989)(见14章)。这些材料的电导率几乎完全归因于离子传输数为一的离子迁移;如 $Ag_2S$-$GeS_2$-AgI 玻璃电导率中的电子分量大约比离子部分小八个数量级(Robinel 等,1983)。硫替代后离子电导率增加可理解为通过影响微观跳跃能的 Anderson-Stuart(1954)模型,或是通过弱电解质模型(Ravaine 和 Souquet,1977)使导电玻璃母体的介电常数也随之增加。在后一种模型中,假设导电离子 $M^+$来自于平衡式 $M_2O\Leftrightarrow M^+ + OM^-$。利用离子导电的硫族化合物块玻璃作为电解质的原电池现已在生产(Akridge 和 Voulis,1986)(如 Eveready 的 Li/$Li_2S$-$P_2S_5$-LiI/$TiS_2$电池),其优点是它消除了采用液体电解质时的泄漏问题。并且这些材料可制成薄膜形式,所以有望制造出能集成于微电子电路中的薄膜电池(Creus 等,1989)。

·p. 446·

最后,Owen(1980),Tohge 和 Tanaka(1986)论证了掺有合适金属的硫族化合物玻璃(如 $As_2Se_3$)可应用于溶液中 $Cu^+$,$Pb^{2+}$,$Hg^{2+}$和 $Cd^{2+}$离子的离子选择电极(电化学传感器)。

### 7.6.5 阈值和记忆开关

自 Ovshinshy(1968)发现了(多组分)非晶态硫族化合物材料具有电开关现象后,为研制出可应用的高速开关材料,人们又进行了10年深入的研究。尽管,该项被称作“双向”开关的新技术已被证实取代不了晶体半导体(如 Si),但这些开关现象包含了一些令人感兴趣的物理过程。不仅是硫族化合物玻璃具有电子开关特性,在很多种晶态和非晶态材料中都观察到了该现象(见 Madan 和 Shaw(1988)的综述)。在这些具有开关特性的非硫族化合物材料中有 $Cd_{23}Ge_{12}As_{65}$合金(Homma 等,1980)和无定形 Si:H(Le Comber 等,1985)等,无定形 Si:H 只有在加上一个起始的不可逆“形成”电压脉冲后才显示其开关特性。

硫族化合物 STAG,位于四组分 Si-Te-As-Ge 玻璃形成区的碲基混合物,通常被用作阈值开关材料。典型的组成为 $Se_{18}Te_{40}As_{35}Ge_7$(Homma 等,1980)。通常,所制样品具有夹层结构,几微米厚的硫族化合物溅射或蒸发薄膜位于二层石墨或如钼等金属电极的中间。Adler(1978,1980),Henisch(1985),Madan 和 Shaw(1988)等人对无定形硫族化合物材料中开关特性作了综述。

图7-57中所示的为在无定形硫族化合物材料中观察到的阈值开关(电流-电压)特性

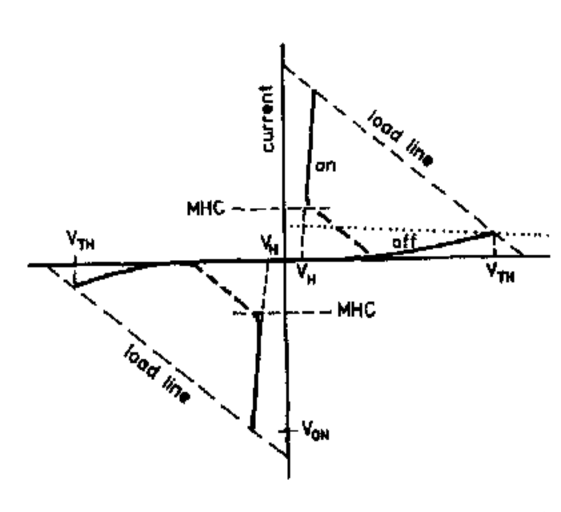



图7-57 无定形硫族化合物材料在连续交流电的激励下显示阈值开关特性的示意图。与器件相连的负载电阻决定了负载线。当所加的电压超过阈值电压 $V_{TH}$时，开关发生由高阻态(关)向低阻态(开)的转变。须保持一个最小的维持电流(MHC)，或等价的最小维持电压 $V_{TH}$，以使材料保持在开的状态

的示意图。在关的状态时，硫族化合物材料具有很高的电阻(室温下的典型值为 $\rho\approx 10^7\Omega$)，在低电场下具有线性 I－V 特性($<10^3\text{Vcm}^{-1}$)。在关的状态下加一较高电场可观察到一明显的非线性现象。在$10^{-4}$-$10^{-5}\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$电场时，该非线性响应来自于在接触点 Schottky 势垒引起的电流触点限制。在更高电场下，电导变成了体限制，并随所加电场呈指数变化(Adler 等，1980)。关态电流与电极面积成正比(在夹层结构中)。

·p. 447·

在临界("阈值")电压 $V_{TH}$(一般对10μm厚的薄膜为10V)处，材料沿"负荷线"极快地(时间$<10^{-10}$s)转换至低电阻(开)态-见图7-57。载荷线的形式由与开关装置相连的载荷电阻 $R_L$ 所决定：

$$V_B = I\,R_L + V \tag{7-46}$$

其中 $V_B$ 为施加的电压，其由偏压电池所提供，$I$ 为沿开关的电流，$V$ 为加在开关上的电压；则负载线斜率为$-1/R_L$。一旦其处于开态，其动态电阻只有0.08Ω·cm(Adler 等，1978)，只要最小保持电流 $I_H$ 通过开关，或等价的最小保持电压 $V_H$ 施加着，这一状态就不发生变化。$V_H$ 相当于材料的(光)带隙能(Adle 等，1978)；对 Si-Te-As-Ge 材料而言，该值为1V 附近。开态电压与硫族化合物材料的厚度有很微弱的关系，表明了在开态时，开关二端大部分的电压降是在一个或两个电极附近(Henisch 等，1985)。而且，除了直径为10μm数量级样品外，开态电流与电极面积无关。表明这样尺寸的导电通道(细丝)传输着开态时电流(Petersen 和 Adle，1976)。此外，已有令人心服的实验结果证明，在开态时导电通道的而积随电流成比例地增加，这表明在很宽的工作条件下，开态电流密度大致上为一常数。

开关特性可分为两类。上面已论述阈值开关特性，其可通过降低施加电压至 $V_H$ 以下使开态回到关态。另一类称记忆开关特性。这类开关特性发生在当开态，即导电细丝为介稳时，通过长时间施加高于 $V_H$ 的电压使导电通道晶化来产生。它在不稳定的硫族化合物玻璃中是很普遍的(即其更容易析晶，如富碲的混合物)。只有在施加很大的电压脉冲，大到使导电通道局部熔化，并再次玻璃化时，这种器件才能回到关的状态。

·p. 448·

最初，人们对其开关机制的本质是热学的还是电子学的存在着相当大的争论(Adle 等，1978；Madan 和 Shaw，1988)。热模型(Madan 和 Shaw，1988)假定导电通道中的高电流密度足以使局部加热(达到几百摄氏度)，最终出现具有负动态电导率(像热敏电阻)的区域。然面，现在的共识是在硫族化合物材料中热效应在阈值开关中并不起主导作用(Adle 等，1978，1980)：对导电通道温度的直接和间接估算表明，其温度仅高于周围环境1—10K；面且，如果热效应是主要的，则在开态转换至关态时，作用电压减少到 $V_H$ 以下应

为尖锐的、非连续的方式，而不是逐渐衰减的。开关机理的本质主要是电子学上的另一些证据性质来自于实验，在该实验中对开关行为与光强的关系进行了监测，光通过半透明电极照射到硫族化合物薄膜上(Kroll，1974)，尽管由于光电导的原因阈值电流至少增加了10倍，但仍没有观察到 $V_{TH}$ 的变化，这表明阈值开关特性与临界电场有关，与电流密度无关。

对与阈值开关相关连的电子学特性的描述如下：当硫族化合物样品中电场增加时，可能由于冲击离子化过程使电流呈非线性增加(Adler 等，1980；Henisch 等，1985)。这种场致载流体的产生导致了电子和空穴被分别为 $C_3^+$ 和 $C_1^-$ 能态缺陷中心所充填(见7.4.3节)，当所有陷阱被充填后便达到了临界场状态。在这一点，开关处于高电导状态(开态)，电导率也不再像在关态时(占主导地位的空穴迁移能力为 $\mu_h \approx 10^{-5}cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)被陷阱所限制。载流子的迁移能力与能带的特有值相当，即 $\mu \approx 10cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$(Adler 等，1978，1980)。在开态，电流被从两个电极注入到硫族化合物的载流子所保持，电子在一个电极穿过能垒，而空穴则在另一极穿过能垒(Mott，1969，Henish，1969)。

## 7.7 参 考 文 献


Abe, S., Toyozawa, Y. (1981), *J. Phys. Soc. Jap. 50,* 2185.

Abkowitz, M., Jansen, F., Melnyk, A.R. (1985), *Phil. Mag. B51,* 405.

Abrahams, E., Anderson, P.W., Licciardello, D.C., Ramakrishnan, T.V. (1979), *Phys. Rev. Lett. 42,* 673.

Adler, D., Yoffa, E.J. (1976), *Phys. Rev. Lett. 36,* 1197.

Adler, D., Henisch, H.K., Mott, N.F. (1978), *Rev. Mod. Phys. 50,* 209.

Adler, D., Shur, M.S., Silver, M., Ovshinsky, S.R. (1980), *J. Appl. Phys. 51,* 3289.

Agarwal, S.C. (1973), *Phys. Rev. B7,* 685.

Akridge, J., Voulis, H. (1986), *Sol. St. Ionics 18–19,* 351.

Althaus, H.L., Weiser, G., Nogel, S. (1978), *Phys. Stat. Sol. (b) 87,* 117.

Anderson, O.L., Stuart, D.A. (1954), *J. Am. Ceram. Soc. 37,* 573.

Anderson, P.W. (1975), *Phys. Rev. Lett. 34,* 953.

Andonov, P. (1982), *J. Non-Cryst. Sol. 47,* 297.

Andriesh, A.M. (1985), *J. Non-Cryst. Sol. 77–78,* 1219.

Apling, A.J., Leadbetter, A.J., Wright, A.C. (1977), *J. Non-Cryst. Sol. 23,* 369.

Arai, M., Price, D.L., Susman, S., Volin, K.J., Walter, U. (1988), *Phys. Rev. B37,* 4240.

Arai, M., Johnson, R.W., Price, D.L., Susman, S., Gay, M., Enderby, J.E. (1986), *J. Non-Cryst. Sol. 83,* 80.

Barclay, R.P., Marshall, J.M., Main, C. (1985), *J. Non-Cryst. Sol. 77–78,* 1269.

Bellisent, R., Tourand, G. (1980), *J. Non-Cryst. Sol. 35–36,* 1221.

Benoit à la Guillaume, C., Mollot, F., Cernogora, J. (1977), in: *Proc. 7th Int. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors:* Spear, W.E. (Ed.). Edinburgh: CICL, p. 612.

Besson, J.M., Cernogora, J., Slade, M.L., Weinstein, B.A., Zallen, R. (1981), *Physica 105 B,* 319.

Bhattacharya, R.N., Lee, C.Y., Pollak, F.H., Schleich, D.M. (1987), *J. Non-Cryst. Sol. 91,* 235.

Biegelsen, D.K., Street, R.A. (1980), *Phys. Rev. Lett. 44,* 803.

Bishop, S.G., Shevchik, N.J. (1975), *Phys. Rev. B12,* 1567.

Bishop, S.G., Strom, U., Taylor, P.C. (1977), *Phys. Rev. B15,* 2278.

Blanc, D., Wilson, J.I.B. (1985), *J. Non-Cryst. Sol. 77–78,* 1129.

Boolchand, P. (1986), in: *Defects in Glasses, Vol. 61:* Galeener, F.L., Griscom, D.L., Weber, M.J. (Eds.). Boston: MRS, p. 57.

Boolchand, P., Bresser, W.J., Suranyi, P. (1986), *Hyperfine Int. 27,* 385.

Boolchand, P., Bresser, W.J., Tenhover, M. (1982a), *Phys. Rev. B25,* 2971.

Boolchand, P., Bresser, W.J., Suranyi, P., de Neufville, J.P. (1982b), *Nucl. Instr. Meth. 199,* 295.

Boolchand, P., Grothaus, J., Bresser, W.J., Suranyi, P. (1982a), *Phys. Rev. B25,* 2975.

Borisova, Z.U. (1981), *Glassy Semiconductors.* New York: Plenum Press.

Bornstein, A., Croitoru, N. (1985), *J. Non-Cryst. Sol. 77–78,* 1277.

Bornstein, A., Croitoru, N., Marom, E. (1985), *J. Non-Cryst. Sol. 74,* 57.

Bresser, W.J., Boolchand, P., Suranyi, P., de Neufville, J.P. (1981), *Phys. Rev. Lett. 46,* 1689.

Bridenbaugh, P.M., Espinosa, G.P., Griffiths, J.E., Phillips, J.C., Remeika, J.P. (1979), *Phys. Rev. B20,* 4140.

Briegleb, G. (1929), *Z. Phys. Chem. A144,* 321.

Bullett, D.W. (1976), *Phys. Rev. B14,* 1683.

Burckhardt, W., Makyta, M., Levasseur, A., Hagenmuller, P. (1984), *Mat. Res. Bull. 19,* 1083.

Busse, L.E. (1984), *Phys. Rev. B29,* 3639.

Busse, L.E., Nagel, S.R. (1981), *Phys. Rev. Lett. 47,* 1848.

Carette, B., Maurin, M., Ribes, M., Duclot, M.J. (1983), *Sol. St. Ionics 9–10,* 655.

Cavenett, B.C. (1981), *Adv. Phys. 30,* 475.

Cerny, V., Frumar, M. (1979), *J. Non-Cryst. Sol. 33,* 23.

Cervinka, L. (1987), *J. Non-Cryst. Sol. 97–98,* 207.

Cervinka, L. (1988), *J. Non-Cryst. Sol. 106,* 291.

Cervinka, L., Hruby, A. (1982), *J. Non-Cryst. Sol. 48,* 231.

Cervinka, L., Smotlacha, O., Tichy, L. (1987), *J. Non-Cryst. Sol. 97–98,* 183.

Chaussemy, G., Fornazero, J., Mackowski, J.M. (1983), *J. Non-Cryst. Sol. 58,* 219.

Chen, C.H., Phillips, J.C., Bridenbaugh, P.M., Aboav, D.A. (1984), *J. Non-Cryst. Sol. 65,* 1.

Chien, F.Z., Moss, S.C., Liang, K.S., Chianelli, P.R. (1984), *Phys. Rev. B29,* 4606.

Cimpl, Z., Kosek, F. (1987), *J. Non-Cryst. Sol. 90,* 577.

Cody, G.D. (1984), in: *Semiconductors and Semimetals, Vol. 21B:* Pankove, J. (Ed.). New York: Academic, p. 9.

Cooper, A.R. (1978), *Phys. Chem. Glasses 19,* 60.

Corb, B.W., Wei, W.D., Averbach, B.L. (1982), *J. Non-Cryst. Sol. 53,* 29.

Cornet, J., Rossier, D. (1973), *J. Non-Cryst. Sol. 12,* 85.

Creus, R., Sarradin, J., Astier, R., Pradel, A., Ribes, M. (1989), *Mat. Sci. Eng. B3,* 109.

Dalba, G., Fornasini, P., Giunta, G., Burattini, E. (1989), *J. Non-Cryst. Sol. 107,* 261.

Daniel, M.F., Leadbatter, A.J. (1980), *J. Non-Cryst. Sol. 41,* 127.

Daniel, M.F., Leadbetter, A.J., Wright, A.C., Sinclair, R.N. (1979), *J. Non-Cryst. Sol. 32,* 271.

Dembovsky, S.A., Ilizarov, L.M., Chechetkina,

E.A. (1987), *J. Non-Cryst. Sol. 97–98*, 427.
Depinna, S.P., Cavenett, B.C., Lamb, W.E. (1983), *Phil. Mag. B 47*, 99.
Deroide, B., Belougne, P., Giuntini, J.C., Zanchetta, J.V. (1986), *J. Non-Cryst. Sol. 85*, 79.
Dersch, U., Thomas, P. (1987), in: *Disordered Semiconductors:* Kastner, M.A., Thomas, G.A., Ovshinsky, S.R. (Ed.). New York: Plenum: p. 697.
Dersch, U., Grünewald, M., Overhof, H., Thomas, P. (1987), *J. Phys. C 20*, 121.
Doane, D.A., Heller, A. (1982) (Eds.), *Proc. Symp. Inorganic Resist Systems*. Pennington: Electrochemical Society.
Döhler, G.H., Dandoloff, R., Bilz, H. (1980), *J. Non-Cryst. Sol. 42*, 87.
Dow, J.D., Redfield, D. (1970), *Phys. Rev. B 1*, 3358.
Drahokoupil, J., Smotlacha, O., Fendrych, F., Klokocnikova, H., Kozlov, M.A. (1986), *J. Non-Cryst. Sol. 88*, 43.
Drchal, V., Malek, J. (1988), *Phil. Mag. B 58*, 303.
Dresner, J., Stringfellow, G.B. (1968), *J. Phys. Chem. Solids 29*, 303.
Eckert, H. (1989), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater. 28*, 1723.
Eckert, H., Müller-Warmuth, W., Hamann, W., Krebs, B. (1984), *J. Non-Cryst. Sol. 65*, 53.
Edeling, M., Freyland, W. (1981), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85*, 1049.
Elliott, S.R. (1977), *Phil. Mag. 36*, 1291.
Elliott, S.R. (1984, 1990), *Physics of Amorphous Materials*. London: Longman.
Elliott, S.R. (1986), *J. Non-Cryst. Sol. 81*, 71.
Elliott, S.R. (1987a), *Adv. Phys. 36*, 135.
Elliott, S.R. (1987b), *J. Non-Cryst. Sol. 97–98*, 159.
Elliott, S.R., Shimakawa, K. (1990), *Phys. Rev. B42*, 9766.
Elliott, S.R., Steel, A.T. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57*, 1316.
Elliott, S.R., Steel, A.T. (1987), *J. Phys. C 20*, 4335.
Emin, D. (1973), in: *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors:* Le Comber, P.G., Mort, J. (Eds.). New York: Academic, p. 261.
Emin, D. (1976), in: *Physics of Structurally Disordered Solids:* Mitra, S.S. (Ed.). New York: Plenum.
Emin, D. (1980), *J. Non-Cryst. Sol. 35–36*, 969.
Ewen, P.J.S., Owen, A.E. (1980), *J. Non-Cryst. Sol. 35–36*, 1191.
Faigel, G., Granasy, L., Vincze, I., de Waard, H. (1983), *J. Non-Cryst. Sol. 57*, 411.
Feltz, A., Burckhardt, W. (1980), *J. Non-Cryst. Sol. 41*, 301.
Feltz, A., Pohle, M., Steil, H., Herms, G. (1985), *J. Non-Cryst. Sol. 69*, 271.
Fenz, P., Muller, H., Overhof, H., Thomas, P. (1985), *J. Phys. C 18*, 3191.
Fisher, F.D., Marshall, J.M., Owen, A.E. (1976), *Phil. Mag. 33*, 261.
Fowler, T.G., Elliott, S.R. (1982), *J. Non-Cryst. Sol. 53*, 43.
Fowler, T.G., Elliott, S.R. (1987), *J. Non-Cryst. Sol. 92*, 31.
Freitas, J.A., Strom, U., Bishop, S.G. (1985), in: *Physics of Disordered Materials:* Adler, D., Fritzsche, H., Ovshinsky, S.R. (Eds.). New York: Plenum, p. 685.
Fujiwara, T., Itoh, S., Okazaki, M. (1981), *J. Non-Cryst. Sol. 45*, 371.
Fuoss, P.H., Eisenberger, P., Warburton, W.K., Bienenstock, A. (1981), *Phys. Rev. Lett. 46*, 1537.
Gaczi, P.J. (1982), *Phil. Mag. B 45*, 241.
Galeener, F.L. (1985), *Phil. Mag. B 51*, L1.
Galeener, F.L. (1988), in: *The Physics and Technology of Amorphous $SiO_2$:* Devine, R.A.B. (Ed.). New York: Plenum, p. 1.
Giuntini, J.C., Zanchetta, J.V., Jullien, D., Eholie, R., Houenos, P. (1981), *J. Non-Cryst. Sol. 45*, 57.
Gladden, L.F., Elliott, S.R. (1987), *Phys. Rev. Lett. 59*, 908.
Gladden, L.F., Elliott, S.R. (1989), *J. Non-Cryst. Sol. 109*, 211; (1989) ibid. *109*, 223.
Gladden, L.F., Elliott, S.R., Sinclair, R.N., Wright, A.C. (1988), *J. Non-Cryst. Sol. 106*, 120.
Gorman, M., Solin, S.A. (1976), *Sol. St. Comm. 18*, 1401.
Griffiths, J.E. (1986), in: *Defects in Glasses, Vol. 61:* Galeener, F.L., Griscom, D.L., Weber, M.J. (Eds.). Boston: MRS, p. 75.
Griffiths, J.E., Malyj, M., Espinosa, G.P., Remeika, J.P. (1984), *Phys. Rev. B 30*, 6978.
Grigorovici, R., Vancu, A., Ghita, L. (1983), *J. Non-Cryst. Sol. 59–60*, 909.
Hafner, J. (1980), *J. Phys. Condens. Matter 2*, 1271.
Hajto, E., Ewen, P.J.S., Belford, R., Hajto, J., Owen, A.E. (1987), *J. Non-Cryst. Sol. 97–98*, 1191.
Halpern, V. (1976), *Phil. Mag. 34*, 331.
Hauser, J.J., Hutton, R.S. (1976), *Phys. Rev. Lett. 37*, 868.
Hautala, J., Ohlsen, W.D., Taylor, P.C. (1988), *Phys. Rev. B 38*, 11048.
Hendrickson, J.R., Bishop, S.G. (1975), *Sol. St. Comm. 17*, 301.
Henisch, H.K. (1969), *Sci. Am. 221*, 30.
Henisch, H.K., Manifacier, J.C., Callarotti, R.C., Schmidt, P.E. (1985), in: *Physics of Disordered Materials:* Adler, D., Fritzsche, H., Ovshinsky, S.R. (Eds.). New York: Plenum, p. 779.
Heo, J., Sanghera, J.S., Mackenzie, J.D. (1988), *J. Non-Cryst. Sol. 101*, 23.
Higashi, G.S., Kastner, M.A. (1981), *Phys. Rev. B 24*, 2295.
Higashi, G.S., Kastner, M.A. (1983), *Phil. Mag. B 47*, 83.
Hindo, S., Takahashi, T., Harada, Y. (1980), *Sol. St. Comm. 35*, 379.
Hintenlang, D.E., Bray, P.J. (1985), *J. Non-Cryst. Sol. 69*, 243.
Hirata, K., Kitao, M., Yamada, S. (1983), *J. Phys. Soc. Jap. 52*, 1317.
Homma, K., Henisch, H.K., Ovshinsky, S.R. (1980), *J. Non-Cryst. Sol. 35–36*, 1105.
Huggett, P.G., Lehmann, H.W. (1985), *J. Electron. Mat. 14*, 205.
Hürter, H.U., Krebs, B., Eckert, H., Müller-Warmuth, W. (1985), *Inorg. Chem. 24*, 1288.

Ichikawa, T. (1972), *J. Phys. Soc. Jap. 33*, 179.
Itoh, S., Fujiwara, T., Okazaki, M. (1982), *J. Non-Cryst. Sol. 50*, 49.
Janai, M. (1981), *J. Phys. Paris 42*, 1105.
Janossy, I., Jakli, A., Hajto, J. (1984), *Sol. St. Comm. 51*, 761.
Joannopoulos, J.D., Schlüter, M., Cohen, M.L. (1975), *Phys. Rev. B 11*, 2186.
Johnson, R.W. (1986), *J. Non-Cryst. Sol. 88*, 366.
Johnson, R.W., Price, D.L., Susman, S., Arai, M., Morrison, T.I., Shenoy, G.K. (1986), *J. Non-Cryst. Sol. 83*, 251.
Kadoun, A., Chaussemy, G., Fornazero, J., Mackowski, J.M. (1983), *J. Non-Cryst. Sol. 57*, 101.
Kanamori, T., Terunuma, Y., Takahashi, S., Miyashita, T. (1985), *J. Non-Cryst. Sol. 69*, 231.
Kastner, M.A. (1972), *Phys. Rev. Lett. 28*, 355.
Kastner, M.A. (1985), *J. Non-Cryst. Sol. 77–78*, 1173.
Kastner, M.A., Adler, D., Fritzsche, H. (1976), *Phys. Rev. Lett. 37*, 1504.
Kawamoto, Y., Nishida, M. (1977), *Phys. Chem. Glasses 18*, 19.
Kawamura, T., Yamamoto, N. (1982), in: *Amorphous Semiconductors: Technology and Devices:* Hamakawa, Y. (Ed.). Amsterdam: North Holland, p. 311.
Kawazoe, H., Yanagita, H., Watanabe, Y., Yamane, M. (1988), *Phys. Rev. B 38*, 5661.
Kennedy, J.H., Yang, Y. (1987), *J. Solid State Chem. 69*, 252.
Kimura, K., Murayama, K., Nimomiya, T. (1985), *J. Non-Cryst. Sol. 77–78*, 1203.
Kniep, R., Mootz, D., Rabenau, A. (1973), *Angew. Chem. Int. Ed. 12*, 499.
Kokado, H., Shimizu, I., Inoue, E. (1976), *J. Non-Cryst. Sol. 20*, 131.
Kolobov, A.V., Badyal, J.P.S., Lambert, R.M. (1989), *Surf. Sci. 222*, L189.
Kolobov, A.V., Kolomiets, B.T., Konstantinov, O.V., Lyubin, V.M. (1981), *J. Non-Cryst. Sol. 45*, 335.
Kordas, G., Weeks, R.A., Kinser, D.L. (1985), *J. Non-Cryst. Sol. 71*, 157.
Kosek, F., Cimpl, Z., Tulka, J., Matyas, M. (1976), in: *Structure and Properties of Non-Crystalline Solids:* Kolomiets, B.T. (Ed.). Leningrad: Academy of Science, USSR, p. 331.
Kostyshin, M.T., Mikhailovskaya, E.V., Romanenko, P.F. (1966), *Sov. Phys. Sol. State 8*, 451.
Koudelka, L., Pisarcik, M. (1982), *Sol. St. Comm. 41*, 15.
Koudelka, L., Pisarcik, M. (1983), *Mat. Chem. Phys. 9*, 571.
Koudelka, L., Pisarcik, M. (1984), *J. Non-Cryst. Sol. 64*, 87.
Koudelka, L., Horak, J., Pisarcik, M., Sakal, L. (1979), *J. Non-Cryst. Sol. 31*, 339.
Koudelka, L., Pisarcik, M., Ananichev, V.A. (1984), *J. Mat. Sci. Lett. 3*, 825.
Kreidl, N.J. (1983), in: *Glass Science and Technology, Vol. 1:* Uhlmann, D.R., Kreidl, N.J. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 231–259.
Kroll, D.M. (1974), *Phys. Rev. B 9*, 1669.
Kumagai, N., Shirafuji, J., Inuishi, Y. (1977), *J. Phys. Soc. Jap. 42*, 1262.
Lathrop, D., Eckert, H. (1988), *J. Non-Cryst. Sol.*
Leadbetter, A.J., Apling, A.J. (1974), *J. Non-Cryst. Sol. 15*, 250.
Leamy, H.J., Gilmer, G.H., Dirks, A.G. (1980), in: *Current Topics in Materials Science, Vol. 6:* Kaldis, E. (Ed.). Amsterdam: North Holland, p. 309.
Le Comber, P.G., Owen, A.E., Spear, W.E., Hajto, J., Snell, A.J., Choi, W.K., Rose, M.J., Reynolds, S. (1985), *J. Non-Cryst. Sol. 77–78*, 1373.
Lee, J.M., Paesler, M.A. (1987), *J. Non-Cryst. Sol. 97–98*, 1235.
Liang, K.S., Cramer, S.P., Johnston, D.C., Chang, C.H., Jacobson, A.J., de Neufville, J.P., Chianelli, P.R. (1980a), *J. Non-Cryst. Sol. 42*, 345.
Liang, K.S., de Neufville, J.P., Jacobson, A.J., Chianelli, P.R., Betts, F. (1980b), *J. Non-Cryst. Sol. 35–36*, 1249.
Lin, C., Busse, L.E., Nagel, S.R., Faber, J. (1984), *Phys. Rev. B 29*, 5060.
Liu, J.Z., Taylor, P.C. (1989), *Sol. State Comm. 70*, 81.
Louie, S.G. (1982), *Phys. Rev. B 26*, 5993.
Lowe, A.J., Greaves, G.N., Elliott, S.R. (1986), *Phil. Mag. B 54*, 483.
Lucas, J., Zhang, X.H. (1990), *J. Non-Cryst. Sol. 125*, 1.
Lucovsky, G. (1987), *J. Non-Cryst. Sol. 97–98*, 155.
Lucovsky, G., Galeener, F.L., Geils, R.H., Keezer, R.C. (1977), in: *Structure of Non-Crystalline Materials:* Gaskell, P.H. (Ed.). London: Taylor and Francis, p. 127.
Lucovsky, G., Mooradian, A., Taylor, W., Wright, O.B., Keezer, R.C. (1967), *Sol. St. Comm. 5*, 113.
Luedtke, W.D., Landman, U. (1989), *Phys. Rev. B 40*, 1164.
Lyubin, V.M. (1987), *J. Non-Cryst. Sol. 97–98*, 47.
Madan, A., Shaw, M.P. (1988), *The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors*. New York: Academic.
Malaurent, J.C., Dixmier, J. (1977), *Phys. Stat. Sol. 43 A*, K61.
Malinovsky, V.K., Zhdanov, V.G. (1982), *J. Non-Cryst. Sol. 51*, 31.
Malyj, M., Espinosa, G.P., Griffiths, J.E. (1985), *Phys. Rev. B 31*, 3672.
Menelle, A., Bellisent, R., Flank, A.M. (1987), *Europhys. Lett. 4*, 705.
Menelle, A., Bellisent, R., Flank, A.M. (1989), *Physica 156–157*, 174.
Mercier, R., Malugani, J.P., Fahys, B., Robert, G. (1981), *Sol. St. Ionics 5*, 663.
Misawa, M., Suzuki, K. (1978), *J. Phys. Soc. Jap. 44*, 1612.
Moffat, T., Pearsall, G., Wulff, J. (1964), *Structure*. New York: Wiley.
Monroe, D. (1985), *Phys. Rev. Lett. 54*, 146.
Mort, J. (1973), in: *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors:* Le Comber, P.G., Mort, J. (Eds.). New York: Academic, p. 589.
Moss, S.C. (1974), in: *Proc. 4th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors*. London: Taylor

and Francis, p. 17.
Moss, S.C., Price, D.L. (1985), in: *Physics of Disordered Materials:* Adler, D., Fritsche, H., Ovskinsky, S.R. (Eds.). New York: Plenum, p. 77.
Mott, N.F. (1967), *Adv. Phys. 16*, 49.
Mott, N.F. (1969), *Contemp. Phys. 10*, 125.
Mott, N.F., Davis, E.A. (1979), *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials.* Oxford: Oxford University Press.
Mott, N.F., Davis, E.A., Street, R.A. (1975), *Phil. Mag. 32*, 961.
Müller, H., Thomas, P. (1984), *J. Phys. C17*, 5337.
Murase, K., Fukunaga, T., Yakushiji, K. (1983a), *J. Non-Cryst. Sol. 59–60*, 855.
Murase, K., Fukunaga, T., Tanaka, Y., Yakushiji, K., Yunoki, I. (1983b), *Physica 118 B*, 962.
Murayama, K. (1983), *J. Non-Cryst. Sol. 59–60*, 983.
Murayama, K., Suzuki, H., Ninomiya, T. (1980), *J. Non-Cryst. Sol. 35–36*, 915.
Mushiage, M., Tamura, K., Endo, H. (1983), *J. Non-Cryst. Sol. 59–60*, 887.
Myers, M.B., Felty, E.J. (1967), *Mat. Res. Bull. 2*, 715.
Nagels, P. (1979), in: *Amorphous Semiconductors:* Brodsky, M.H. (Ed.). Topics in Applied Physics, Vol. 36. Berlin: Springer-Verlag, p. 113.
Nagels, P., Tichy, L., Triska, A., Ticha, H. (1983), *J. Non-Cryst. Sol. 59–60*, 1015.
Nasu, H., Ibara, Y., Kubodera, K. (1989), *J. Non-Cryst. Sol. 110*, 229.
Nasu, H., Mackenzie, J.D. (1987), *Opt. Eng. 26*, 102.
Nemanich, R.J., Connell, G.A.N., Hayes, T.M., Street, R.A. (1978), *Phys. Rev. B18*, 6900.
Nemanich, R.J., Connell, G.A.N., Hayes, T.M., Street, R.A. (1979), *Phys. Rev. B18*, 6900.
Nemanich, R.J., Galeener, F.L., Mikkelsen, J.C., Connell, G.A.N., Etherington, G., Wright, A.C., Sinclair, R.N. (1983), *Physica 117–118 B*, 959.
Nemanich, R.J., Solin, S.A., Lucovsky, G. (1977), *Sol. St. Comm. 21*, 273.
Nishii, J., Morimoto, S., Yokota, R., Yamagishi, T. (1987), *J. Non-Cryst. Sol. 95–96*, 641.
Orenstein, J., Kastner, M.A. (1981), *Phys. Rev. Lett. 46*, 1421.
Ovshinsky, S.R. (1968), *Phys. Rev. Lett. 21*, 1450.
Owen, A.E. (1980), *J. Non-Cryst. Sol. 35–36*, 999.
Owen, A.E., Firth, A.P., Ewen, P.J.S. (1985), *Phil. Mag. B52*, 347.
Penfold, I.T., Salmon, P.S. (1989), *J. Non-Cryst. Sol. 114*, 82.
Petersen, K.E., Adler, D. (1976), *J. Appl. Phys. 47*, 256.
Petkov, K., Sachatchieva, M., Dikova, J. (1988), *J. Non-Cryst. Sol. 101*, 37.
Pfeiffer, G, Brabec, C.J., Jefferys, S.R., Paesler, M.A. (1989), *Phys. Rev. B39*, 12861.
Pfister, G. (1979), *Contemp. Phys. 20*, 449.
Phillips, J.C. (1979), *J. Non-Cryst. Sol. 34*, 153.
Phillips, J.C. (1981), *J. Non-Cryst. Sol. 43*, 37.
Phillips, J.C., Beevers, C.A., Gould, S.E.B. (1980), *Phys. Rev. B21*, 5724.
Phillips, R.T., Wolverson, D., Burdis, M.S., Fang, Y. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 2574.
Phillips, W.A. (1976), *Phil. Mag. 34*, 983.
Pohle, M., Feltz, A., Steil, H., Herms, G. (1985), *J. Non-Cryst. Sol. 69*, 283.
Popescu, M. (1987), *J. Non-Cryst. Sol. 97–98*, 187.
Porter, E.J., Sheldrick, G.M. (1972), *J. Chem. Soc. Dalton*, p. 1347.
Pradel, A., Ribes, M. (1989), *Mat. Sci. Eng. B3*, 45.
Price, D.L., Misawa, M., Susman, S., Morrison, T.I., Shenoy, G.K., Grimsditch, M. (1984), *J. Non-Cryst. Sol. 66*, 443.
Rajagopalan, S., Harshavardhan, K.S., Malhotra, L.K., Chopra, K.L. (1982), *J. Non-Cryst. Sol. 50*, 29.
Ravaine, D., Souquet, J.L. (1977), *Phys. Chem. Glasses 18*, 27.
Rawson, H. (1967), *Inorganic Glass-forming Systems.* London: New York: Academic Press.
Rayment, T., Elliott, S.R. (1983), *Phys. Rev. B28*, 1174.
Rechtin, M.D., Renninger, A.L., Averbach, B.L. (1974), *J. Non-Cryst. Sol. 15*, 74.
Rennie, J.H.S., Elliott, S.R. (1985), *J. Non-Cryst. Sol. 77–78*, 1161; (1987), *J. Non-Cryst. Sol. 97–98*, 1239.
Renninger, A.L., Rechtin, M.D., Averbach, B.L. (1974), *J. Non-Cryst. Sol. 16*, 1.
Robinel, E., Kone, A., Duclot, M.J., Souquet, J.L. (1983), *J. Non-Cryst. Sol. 57*, 59.
Robins, L.H., Kastner, M.A. (1984), *Phil. Mag. B50*, 29.
Rubinstein, M. (1976), *Phys. Rev. B14*, 2778.
Rubinstein, M., Taylor, P.C. (1974), *Phys. Rev. B9*, 4258.
Saiter, J.M., Derrey, T., Vautier, C. (1985), *J. Non-Cryst. Sol. 77–78*, 1169.
Sanghera, J.S., Heo, J., Mackenzie, J.D. (1988), *J. Non-Cryst. Sol. 103*, 155.
Savage, J.A. (1985), *J. Non-Cryst. Sol. 47*, 101.
Savage, J.A. (1987), *Infrared optical materials and their antireflection coatings.* Bristol: Adam Hilger.
Schottmiller, J.C., Bowman, D.L., Wood, C. (1968), *J. Appl. Phys. 39*, 1663.
Sen, P.N., Thorpe, M.F. (1977), *Phys. Rev. B15*, 4030.
Shibata, S., Horiguchi, M., Jinguji, K., Mitachi, S., Kanamori, T., Manabe, T. (1981), *Electronics Lett. 17*, 775.
Shimakawa, K. (1981), *J. Non-Cryst. Sol. 43*, 229.
Shimakawa, K. (1982), *Phil. Mag. B46*, 123.
Shimizu, I. (1985), *J. Non-Cryst. Sol. 77–78*, 1363.
Shimizu, T. (1985), *J. Non-Cryst. Sol. 71*, 145.
Singh, B., Rajagopalan, S., Chopra, K.L. (1980), *J. Appl. Phys. 51*, 1768.
Smid, V., Fritzsche, H. (1980), *Sol. State Comm. 33*, 735.
Soklakov, A.I., Nechaeva, V.V. (1967), *Sov. Phys. Sol. St. 9*, 715.
Sotiropoulos, J., Fuhs, W. (1989), *J. Non-Cryst. Sol. 114*, 97.
Soukoulis, C.M., Cohen, M.H., Economou, E.N.

(1984), *Phys. Rev. Lett. 53*, 616.
Souquet, J.L. (1981), *Sol. St. Ionics 28–30*, 693.
Spence, C.A., Elliott, S.R. (1987), *Diffusion and Defect Data 53–54*, 227.
Spence, C.A., Elliott, S.R. (1989), *Phys. Rev. B 39*, 5452.
Steel, A.T., Greaves, G.N., Firth, A.P., Owen, A.E. (1989), *J. Non-Cryst. Sol. 107*, 155.
Stillinger, F.H., Weber, T.A., La Violette, R.A. (1986), *J. Chem. Phys. 85*, 6460.
Street, R.A. (1976), *Adv. Phys. 25*, 397.
Street, R.A. (1977), *Sol. St. Comm. 24*, 363.
Strom, U., Hendrickson, J.R., Wagner, R.J., Taylor, P.C. (1974), *Sol. St. Comm. 15*, 1871.
Sugai, S. (1987), *Phys. Rev. B 35*, 1345.
Susman, S., Johnson, R.W., Price, D.L., Volin, K.J. (1986), in: *Defects in Glasses, Vol. 61:* Galeener, F.L., Griscom, D.L., Weber, M.L. (Eds.). Boston: MRS, p. 91.
Susman, S., Price, D.L., Volin, K.J., Dejus, R.J., Montague, D.G. (1988), *J. Non-Cryst. Sol. 106*, 26.
Szeftel, J., Alloul, H. (1979), *Phys. Rev. Lett. 42*, 1691.
Tai, K.L., Ong, E., Vadimsky, R.G., Kemmerer, C.T., Bridenbaugh, P.M. (1982), in: *Proc. Symp. Inorganic Resist Systems:* Doane, D.A., Heller, A. (Eds.). Pennington: Electrochemical Society, p. 49.
Takahashi, T. (1982), *Phys. Rev. B 26*, 5963.
Takahashi, T., Harada, Y. (1980), *J. Non-Cryst. Sol. 35–36*, 1041.
Takahashi, T., Sagawa, T. (1982), *J. Non-Cryst. Sol. 53*, 195.
Tanaka, Ke. (1986), *Jap. J. Appl. Phys. 25*, 779.
Tanaka, Ke. (1987), *J. Non-Cryst. Sol. 90*, 363.
Tanaka, Ke. (1989 a), in: *Disordered Systems and New Materials:* Borissov, M., Kirov, N., Vavrek, A. (Eds.). Singapore: World Scientific, p. 290.
Tanaka, Ke. (1989 b), *Phys. Rev. B 39*, 1270.
Tanaka, Ke. (1990), *Rev. Solid State Sci. 4*, 641.
Tanaka, K., Gohda, S., Odajima, A. (1985), *Solid St. Comm. 56*, 899.
Tanaka, Ka. (1982), in: *Amorphous Semiconductors:* Hamakawa, Y. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, p. 227.
Tatarinova, L.I. (1972), *Electronography of amorphous materials.* Moscow: Izd. Naukova, p. 61.
Tenhover, M., Hazle, M.A., Grasselli, R.K. (1983 a), *Phys. Rev. Lett. 51*, 404.
Tenhover, M., Hazle, M.A., Grasselli, R.K., Tompson, C.W. (1983 b), *Phys. Rev. B 28*, 4608.
Tenhover, M., Henderson, R.S., Lukco, D., Hazle, M.A., Grasselli, R.K. (1984), *Sol. St. Comm. 51*, 455; (1985), ibid. *53*, 7.
Tenhover, M., Boyer, R.D., Henderson, R.S., Hammond, T.E., Shreve, G.A. (1988), *Sol. St. Comm. 65*, 1517.
Thio, T., Monro, D., Kastner, M.A. (1984), *Phys. Rev. Lett. 52*, 667.
Thorpe, M.F. (1983), *J. Non-Cryst. Sol. 57*, 355.
Tichy, L., Ticba, H., Triska, A., Nagels, P. (1985), *Sol. St. Comm. 53*, 399.
Tohge, N., Tanaka, M. (1986), *J. Non-Cryst. Sol. 80*, 550.
Tohge, N., Matsuo, H., Minami, T. (1987), *J. Non-Cryst. Sol. 95–96*, 809.
Tohge, N., Minami, T., Yamamoto, Y., Tanaka, M. (1980), *J. Appl. Phys. 51*, 1048.
Tohge, N., Yamamoto, Y., Minami, T., Tanaka, M. (1979), *Appl. Phys. Lett. 346*, 640.
Tompson, C.W., Gingrich, N.S. (1959), *J. Chem. Phys. 31*, 1598.
Treacy, D.J., Greenbaum, S.G., Strom, U., Taylor, P.C. (1983), *J. Non-Cryst. Sol. 59–60*, 847.
Treacy, D.J., Strom, U., Klein, P.B., Taylor, P.C., Martin, T.F. (1980), *J. Non-Cryst. Sol. 35–36*, 1035.
Tronc, P., Bensoussan, M., Brenac, A., Sebenne, C. (1973), *Phys. Rev. B 8*, 5947.
Uemura, O., Sagara, Y., Satow, T. (1974), *Phys. Stat. Sol. a 26*, 99.
Uemura, O., Sagara, Y., Muno, D., Satow, T. (1978), *J. Non-Cryst. Sol. 30*, 155.
Vaipolin, A.A., Porai-Koshits, E.A. (1963), *Sov. Phys. Sol. St. 5*, 497.
Vanderbilt, D., Joannopoulos, J.D. (1980), *Phys. Rev. B 22*, 2927.
Vanderbilt, D., Joannopoulos, J.D. (1981), *Phys. Rev. B 23*, 2596.
Vanderbilt, D., Joannopoulos, J.D. (1983 a), *Phys. Rev. B 27*, 6311; (1983 b), *J. Non-Cryst. Sol. 59–60*, 937.
Vashishta, P., Kalia, R.K., Ebbsjö, I. (1989), *Phys. Rev. B 39*, 6034.
Vazquez, J., Villares, P., Jimenez-Garay, R. (1986), *J. Non-Cryst. Sol. 86*, 251.
Veprek, S., Beyeler, H.U. (1981), *Phil. Mag. B 44*, 557.
Verrall, D.J., Elliott, S.R. (1988), *Phys. Rev. Lett. 61*, 974.
Verrall, D.J., Elliott, S.R. (1989), *J. Non-Cryst. Sol. 114*, 34.
Verrall, D.J., Elliott, S.R. (1990), in: *Neutron and X-ray scattering: complementary techniques:* Fairbenks, M.C., North, A.N., Newport, R.J. (Eds.). Bristol: Institute of Physics, p. 87.
Verrall, D.J., Gladden, L.F., Elliott, S.R. (1988 a), *J. Non-Cryst. Sol. 106*, 47.
Verrall, D.J., Spence, C.A., Elliott, S.R. (1988 b), *Phil. Mag. B 57*, 445.
Voigt, B., Feltz, A., Schorder, B. (1978), *Z. Chem. 18*, 77.
Wagner, C.N.J., Boldrick, M.S., Lee, D., Heo, J., Mackenzie, J.D. (1988), *J. Non-Cryst. Sol. 106*, 50.
Walter, U., Price, D.L., Susman, S., Volin, K.J. (1988), *Phys. Rev. B 37*, 4232.
Warren, W.W., Dupree, R. (1980), *Phys. Rev. B 22*, 2257.
Watanabe, I., Noguchi, S., Shimizu, T. (1983), *J. Non-Cryst. Sol. 58*, 35.
Watanabe, Y., Kawazoe, H., Yamane, M. (1988), *Phys. Rev. B 38*, 5668.
Wei, W., Corb, B.W., Averbach, B.L. (1982), *J. Non-Cryst. Sol. 53*, 19.
Weiser, K., Gambino, R.J., Reinhold, J.A. (1973), *Appl. Phys. Lett. 22*, 48.

Wells, J., Boolchand, P. (1987), *J. Non-Cryst. Sol. 89*, 31.

Westwood, J.D., Georgopoulos, P. (1989), *J. Non-Cryst. Sol. 108*, 169.

Winter, R., Pilgrim, W.C., Egelstaff, P.A., Chieux, P., Anlauf, S., Hensel, F. (1990), *Europhys. Lett. 11*, 225.

Wright, A.C., Etherington, G., Desa, J.A.E., Sinclair, R.N., Connell, G.A.N., Mikkelsen, J.C. (1982), *J. Non-Cryst. Sol. 49*, 63.

Wright, A.C., Price, D.L., Clare, A.G., Etherington, G., Sinclair, R.N. (1987), *Defect and Diffusion Data 53–54*, 255.

Wright, A.C., Sinclair, R.N., Leadbetter, A.J. (1985), *J. Non-Cryst. Sol. 71*, 295.

Yang, C.Y., Sayers, D.E., Paesler, M.A. (1987), *Phys. Rev. B 36*, 8122.

Yoshikawa, A., Ochi, O., Nagai, H., Mizushima, Y. (1977), *Appl. Phys. Lett. 31*, 161.

Zachariasen, W.H. (1932), *J. Am. Chem. Soc. 54*, 3841.

Zacharov, V.P., Gerasimenko, V.S. (1972), in: *Structural Properties of Semiconductors in the Amorphous State*. Kiev: Izd. Naukova Dumka, p. 124.

Zallen, R. (1983), *The Physics of Amorphous Solids*. New York: John Wiley.

Zhang, X.H., Fonteneau, G., Lucas, J. (1988), *J. Non-Cryst. Sol. 104*, 38.

## 一般阅读资料

Adler, D., Fritzsche, H., Ovshinsky, S. R. (Eds.) (1985), *Physics of Disordered Materials*. New York: Plenum, pp. 850.

Borisova, Z. U. (1981), *Glassy Semiconductors*. New York: Plenum.

Cohen, M. H., Lucovsky, G. (Eds.) (1972), Amorphous and Liquid Semiconductors, *J. Non-Cryst. Sol. 8 (10)*, 1–1050.

Elliott, S. R. (1990), *Physics of Amorphous Materials*, 2nd ed. London: Longman.

Evangelisti, F., Stuke, J. (Eds.) (1985), "Proc. 11th Intl. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors Rome, 2–6 Sept. 1985" *J. Non Cryst. Sol. 77/78*, 1540.

Fritzsche, H., Kastner, M. A. (Eds.) (1984), "Proc. Intl. Conf. on Transport and Defects in Amorphous Semiconductors, Bloomfield Hills, Mich., 22–24 March 1984", *J. Non Cryst. Sol. 66*, 1–392.

Matyas, M., Kocka, J., Velicky, B. (Eds.) (1987), "Proc. 12th Intl. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, Prague, Czechoslovakia, 4–28 Aug. 1987", *J. Non Cryst. Sol. 97/98*, 1–1524.

Mott, N. F., Davis, E. A. (1979), *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed. Oxford: Gxford University Press.

Mott, N. (Ed.) (1970), "Amorphous and Liquid Semiconductors", *J. Non Cryst. Sol. 4*.

Paesler, M., Agarwal, S. C., Zallen, R. (Eds.) (1989), "Proc. 13th Int. Couf. on Amorphous and Liquid Semiconductors", *J. Non-Cryst. Sol. 114*, 1–855.

Paul, W., Kastner, M. (Eds.) (1980), "Amorphous and Liquid Semiconductors, Proc. 8th Intl. Couf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, Cambridge, Mass., 27–31 Aug. 1979". *J. Non Cryst. Sol. 35/36*, 1–1328.

Somogyi, I. Kosa (Ed.) (1987), "Proc. 8th Intl. Conf. on Non-Crystalline Semiconductors", *J. Non Cryst. Sol. 90*, 688.

Tanaka, K., Shimizu, M. A. (Eds.) (1983), Proc. 10th Intl. Couf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, Tokyo, Japan, 22–26 Aug. 1983", *J. Non Cryst. Sol. 59/60*, 1–1326.

Zallen, R. (1983). *The Physics of Amorphous Solid*. New York: Wiley.

# 8 卤化物玻璃

**Jacques Lucas**

Université de Rennes-Beaulieu, Laboratoire de Chimie Minérale, Rennes, France

(李毛和译　胡和方校)

## 目录

## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| A,a | 材料参数 |
| $\alpha_{ext}$ | 非本征散射 |
| $\alpha_t$ | 总的本征损耗系数 |
| B | 瑞利(Rayleigh)散射系数 |
| B | Racah 参数 |
| C | 与散射源有关的常数 |
| D | 与波长无关的散射 |
| Dq | 晶体场参数 |
| $E$ | 带隙 |
| $\Delta E$ | 能量间距 |
| $f$ | 力常数 |
| $m$ | 质量 |
| $n$ | 折射率 |
| $n_2$ | 非线性折射率 |
| $n_c, n_d, n_F$ | 波长分别为 0.589μm,0.486μm 和 0.656μm 时的折射率 |
| $T$ | 玻璃软化温度 |
| $T_f$ | 凝固温度 |

| | |
|---|---|
| $T_g$ | 玻璃转变温度 |
| $W_{ET}$ | 能量传递几率 |
| $W_{MP}$ | 多声子跃迁几率 |
| $W_R$ | 辐射跃迁几率 |
| $\alpha$ | 损耗系数 |
| $\eta$ | 量子效率 |
| $\theta$ | Curie-Weiss 温度 |
| $\lambda$ | 波长 |
| $\mu$ | 约化质量 |
| $\nu_0$ | 振动频率 |
| $\Omega_2$ | 共价键特性的表示参数 |
| $\Omega_t$ | 唯象参数($t=2,4,6$) |
| CN | 配位数 |
| F. L. N | 荧光线变窄 |
| RAP | 反应气氛法 |
| R. E. -R. E. | 稀土-稀土 |
| T. M. -R. E | 过渡金属-稀土 |
| 玻璃组成 | |
| BATY | $20BaF_2, 29AlF_3, 22ThF_4, 29YF_3$ |
| BIGaZYT | $Ba_{30}In_{18}Ga_{12}Zn_{20}Y_{10}Th_{10}$[1] |
| BIZYT | $Ba_{30}In_{30}Zn_{20}Y_{10}Th_{10}$[1] |
| BTYbZ | $16BaF_2, 28ThF_4, 28YbF_3, 28ZnF_2$ |
| ZBL | $60ZrF_4, 33BaF_2, 7LaF_3$ |
| ZBLA | $55ZrF_4, 35BaF_2, 6LaF_3, 4AlF_3$ |
| ZBLAN | $Zr_{53}Ba_{20}La_4Al_3Na_{20}$[1] |

1) 阳离子百分组成,阴离子为F。——译者注

• p. 458 •

## 8.1 引　言

当卤化物熔盐从高温冷却下来时，它们一般是以晶体的形态存在。当卤素与一些半径小、电价高的阳离子结合时，它们就会形成易于挥发的分子物质。能形成玻璃的卤化物很少，并且，玻璃与晶体或玻璃与分子物质间的竞争也是相当剧烈的。

在过去20年中，卤化物玻璃的研究在两个方面取得了很大的进展：一是以元素周期表中第VII族元素F，Cl，Br和I等阴离子为基础新的卤化物玻璃组成不断地被发现，另一方面是对这类奇异玻璃光学性质的认识也逐渐深入。对卤化物玻璃进行研究的主要原因是有可能得到一种红外透光区向长波扩展，并且在中红外区有超透光性的新材料。

目前，阻碍这类玻璃材料工艺学和科学发展本身的因素至少有3个，在这3个方面，卤化物玻璃不如氧化物玻璃，特别是硅酸盐玻璃。

第一个因素是几乎所有的卤化物，不管它是否是玻璃态，都易于被水和水气所腐蚀，这种腐蚀会严重影响它们的光学性质。卤化物玻璃的化学稳定性差是因为M—$OH_2$，M—OH和M—O键通常要比M—X键强（M＝金属；X＝F，Cl，Br，I）。

第二个因素也与M—X键比M—O键弱有关：卤化物材料的特征温度很低。例如，玻璃的转变温度$T_g$很低，从室温到最高温度400℃之间。因此，卤化物玻璃的热膨胀系数一般都很大，对热冲击很敏感。与传统的氧化物玻璃相比，它们的机械强度非常低。

阻碍卤化物玻璃发展的第三个因素为卤化物玻璃是由元素周期表中电负性最强的元素组成的，特别是氟。它有形成离子晶体的强烈倾向。因此，当熔体冷却到液-固相线时产生的形成玻璃或形成晶体之间的竞争常常导致微晶的形成，从面使玻璃的光学性质变差，特别是散射损耗增大。

虽然文献中报道了大量卤化物玻璃的组成，但其中只有少数组成具备实际应用价值。在研究玻璃的光学性质时，要求玻璃样品有一定的尺寸和光学质量，及强的耐水气腐蚀能力。上述原因可以用来解释为什么目前只有少数卤化物玻璃被详细地研究过。本章将对证明能形成玻璃的卤化物组成进行简要的概述，甚至也包括那些稳定性很差，不能用作光学材料的玻璃。本章的重点将放在少数稳定性好的玻璃和它们独特的光学性质，其中氟化物玻璃是主要对象，特别是$ZrF_4$基和其它一些多组分玻璃，它们也就是通常所说的重金属氟化物玻璃。

• p. 459 •

对氟化物玻璃的大多数研究都是由发展一种超低损耗的中红外光纤所驱动的。有关这类材料光学性质的综述文章已发表了好几篇（Baldwin 等，1981；Tran 等，1984；Drexhage，1985；France 等，1987；Lucas，1986），还有四本国际会议论文集（Almedia，1987；Lucas 和 Moynihan，1985；Drexhage 等，1987）。这个玻璃科学中飞速发展领域的历史是很短的，仅约有12年的时间。在这以前，人们只知道能形成玻璃的卤化物只有$BeF_2$和$ZnCl_2$。但$BeF_2$有剧毒，$BeF_2$和$ZnCl_2$都容易潮解，因此人们对它们的光学性质的研究受到了很大的限制，除非对它们有特别的兴趣（Weber，1986；Van Uitert 和 Wemple，1978）。





本章的目的是试图为这类特种玻璃建立起决定其结构和化学键本性的玻璃组成与其光学性质之间的联系。除了开发用晶体材料一般很难制得的大尺寸光学元件外，玻璃态材料另一个重要优点是能用于制造高透明的光学波导器件或光纤。要把晶体材料拉制成光纤是十分困难的。玻璃具有独特的黏度-温度关系，是一种把块状转变成很长的波导器件的理想材料。在波导材料的多种应用开发中，长距离无中继通信网络和分析系统中的应用是很有可能的，如远距离红外光谱测定、测温和热成像，及在激光焊接、切割和外科手术方面的高能激光传输等(参见第 15 章)。

## 8.2 卤化物系统的玻璃形成

前面已经说过，卤化物玻璃是指阴离子由元素周期表中第 VII A 族元素，即 F，Cl，Br 和 I 组成的一类非晶态材料。由于氟的原于半径和电负性具有特殊性，所以它常被作为一种特殊的卤素来单独对待。本章也将把近 10 年来进行了大量研究的氟化物玻璃单独作为一个系统来进行讨论；此外，把所谓的“重卤化物玻璃”，即氯化物、溴化物和碘化物玻璃也作为一个独立的系统来进行讨论。

### 8.2.1 氟化物玻璃

氟化物玻璃可以根据其结构进行分类。尽管能形成玻璃的氟化物系统很多，但对它们的兴趣是不一样的，因为它们中的大多数都有很高的析晶倾向。

#### 8.2.1.1 $MF_2$ 基玻璃

$MF_2$ 基玻璃的惟一代表为 $BeF_2$ 玻璃家族，这种玻璃的成玻璃性很好。Baldwin 等人(1981)指出，通常认为这类玻璃态材料是 $SiO_2$ 基玻璃的翻版。X 射线和分子动力学的研究都清楚地表明，其无规则网络是由 $BeF_4$ 四面体所构成。$BeF_2$ 是惟一的高温具有很高黏度、冷却后能很容易形成玻璃的氟化物。对这类玻璃特有的兴趣是它具有很低的线性和非线性折射率，在高功率激光器会有应用(参见第 12 章)，但有毒，所以对它的注意很少。

• p. 460 •

#### 8.2.1.2 $MF_3$ 基玻璃

这类玻璃以 $AlF_3$ 和过渡金属氟化物玻璃为代表，是通过[$MF_6$]八面体构成三维无规则网络面形成的。已证明能与其它氟化物适当配合形成玻璃的 $MF_3$ 有 $AlF_3$，$FeF_3$，$CrF_3$ 和 $GaF_3$(Sun，1947 年；Jacoboni 等，1983)。上面所说的其它氟化物通常为 $ZnF_2$，$MnF_2$ 和 $PbF_2$，它们作为改性剂有重要的作用。在典型的三元玻璃形成系统 $FeF_3$-$MnF_2$-$PbF_2$ 中，组成 $PbFeMnF_7$ 处于玻璃形成区内，它含有大量的磁性离子，在低温下表现出很有趣的自旋玻璃的特性(Renard 等，1981)。在这一家族中玻璃和晶体的竞争仍很剧烈。在 $ReO_3$ 结构中通过八面体的旋转和偏斜而产生的无周期性很容易被形成有序的晶体所破坏。在 $AlF_3$ 基玻璃中加入 $ZrF_4$ 能大大地提高玻璃的形成能力。

8.2.1.3 $ZrF_4$ 基玻璃

这类玻璃首先称之为“重金属氟化物玻璃”。它们是1974年在本文作者的实验室中被发现的(Poulain 等,1975)。这种玻璃具有一些在中红外区有希望获得应用的性质,因此引起了人们很大的兴趣。尽管 $ZrF_4$ 本身不能形成玻璃,但在加入合适的改性剂如 $BaF_2$ 之后,通过快速冷却,就能很容易地制得在结构研究中有用的二组分玻璃。如图8-1所示,加入第三种氟化物如 $ThF_4$ 或 $LaF_3$ 之后,玻璃的抗析晶的稳定性大大改善了。这种玻璃被称为ZBL,摩尔组成为 $60ZrF_4$,$33BaF_2$,$7LaF_3$ 的玻璃是相当稳定的,该组成位于图8-1中玻璃形成区的中部。玻璃中加入少量的 $AlF_3$ 后,玻璃的析晶速度也能被大大地降低。例如一种被称为ZBLA的好的技术玻璃,其最佳摩尔组成为 $55ZrF_4$,$35BaF_2$,$6LaF_3$,$4AlF_3$。

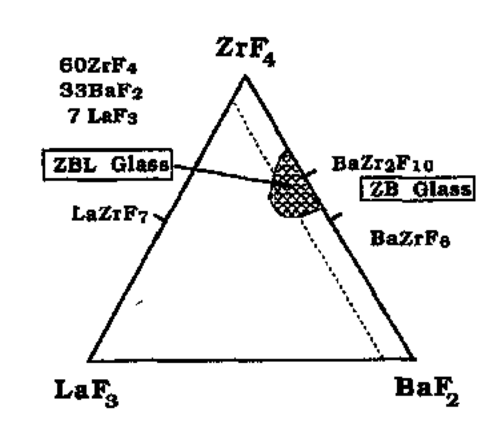



图8-1 三元 $ZrF_4$-$BaF_2$-$LaF_3$ 系统的玻璃形成区。图中用摩尔百分比给出了一些玻璃的组成。如二元不稳定玻璃ZB,三元玻璃ZBL和四元和五元玻璃ZBLA和ZBLAN,后者的抗析晶能力最强

· p.461 ·

为了降低核化的速率,减小光纤中的散射损耗,也研制成了许多其它组成的玻璃。看来,也可将所谓的干扰原则应用于玻璃科学的这一领域。例如,最适于拉制光纤的一种多组分氟化物玻璃为ZBLAN,它的阳离子组成为 $Zr_{53}Ba_{20}La_4Al_3Na_{20}$。在这种玻璃中网络变性剂 $Ba^{2+}$ 部分地被 $Na^+$ 所替代,这样,在氟锆酸盐晶体的形成过程中由于 $Ba^{2+}$ 和 $Na^+$ 争夺格位,就产生了晶化的一个内扩散障碍。

氟化物玻璃通常是在干燥空气中、用非晶态碳坩埚或铂坩埚熔化氟化物原料制得的。为了把初始原料中的一些氧化物转变成氟化物,以及避免在加热过程中氟化物的水解,通常要在配合料中加入 $NH_4HF_2$,以除去熔体中存在的 $O^{2-}$ 离子。

对这些新的、稳定的氟化物玻璃已进行了广泛的研究,有大量的文献,例如Drexhage(1985)的文章。在结构模型方面,已建立了 $BaZr_2F_{10}$ 晶体与相应组成玻璃结构间的关系(Phifer 等,1987)。图8-2是它们的三维无周期网络结构模型,它是由[$ZrF_7$]和[$ZrF_8$]多面体共边形成的[$Zr_2F_{13}$]双多面体相互连接而构成的。$Ba^{2+}$ 离子起网络变性剂的作用,填充在骨架中,主要与非桥阴离子相连接。这一模型是通过X射线、中子衍射分析、分子动力学模拟以及微区探针光谱学的研究而得到的。

8.2.1.4 *多元无锆重金属氟化物玻璃*

对光学窗口更宽的玻璃的需要促使了无锆氟化物玻璃的研究。氟锆酸盐玻璃的透光范围由于受Zr—F键,特别是受Al—F键振动模式的影响,其多声子吸收边限制在7μm左右。现在无锆重金属氟化物玻璃已研制成功,但这种玻璃的制备更困难(Lucas,1987),

而且组成中至少要含有 3 种不同的氟化物才能满足玻璃形成条件。

*三元氟化物玻璃*

根据淬冷速率,可以从三元熔体制得小的玻璃薄片。如用快速淬冷能从下列三元熔体制得玻璃:$BaF_2$—$ZnF_2$—$LnF_3$,$BaF_2$—$ZnF_2$—$ThF_4$,$BaF_2$—$ZnF_2$—$CdF_2$ 和 $YF_3$—$ZnF_2$—$ThF_4$。

· p. 462 ·

*四元氟化物玻璃*

对四元相图 $YbF_3$—$ThF_4$—$ZnF_2$—$BaF_2$ 的系统研究表明,当 $BaF_2$ 被加入到能形成玻璃的组成 $YbThZnF_9$ 中,其失透倾向被大大地降低了。例如,已可制得厚度达 10mm、阳离子组成为 $Ba_{16}Th_{28}Yb_{28}Zn_{28}$、被称为BTYbZ的氟化物玻璃。同样的现象也存在于 $BaF_2$—$InF_3$—$ZnF_2$—$ThF_4$ 系统中,该系统中稳定玻璃的阳离子组成为 $Ba_{30}In_{30}Zn_{30}Th_{10}$。

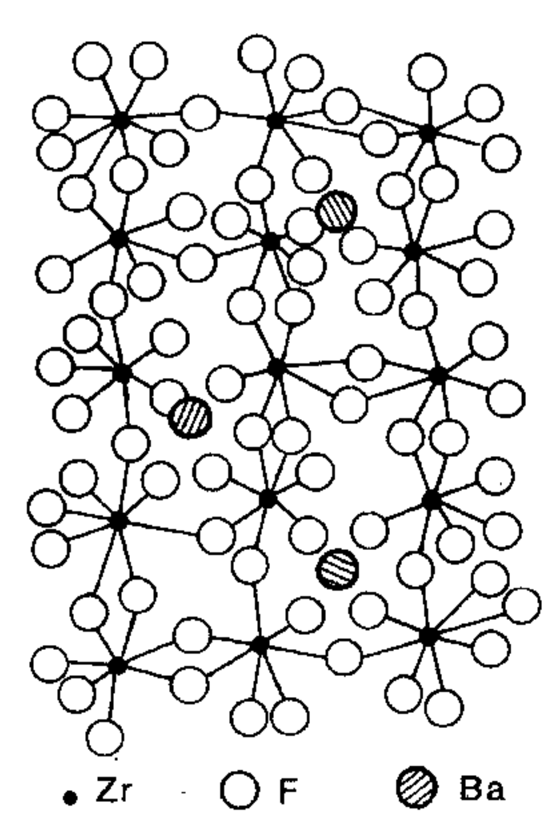



图 8-2 二元玻璃 $2ZrF_4$-$1BaF_2$ 的结构模型。基本结构单元[$ZrF_7$]和[$ZrF_8$]多面体共角或共边构成三维无周期网络,大的 $Ba^{2+}$ 离子起网络变性剂的作用

*五元氟化物玻璃*

为了证明玻璃中配位多变的阳离子种类的增加是阻碍玻璃析晶的一个重要因素,人们又系统地研究了氟化物玻璃系统 $Ba_{30}In_{20}Zn_{30-x}Y_xTh_{10}$。当 $x=10$ 时,熔体的黏度最大,可以制得厚度为 20mm 的样品。这一玻璃被称为BIZYT,其阳离子组成为 $Ba_{30}In_{30}Zn_{20}Y_{10}Th_{10}$。它是最稳定的无锆氟化物玻璃,适宜于制备光纤(Bouaggad 等,1987)。当用 Ga 部分替代 In 时,得到阳离子组成为 $Ba_{30}In_{18}Ga_{12}Zn_{20}Y_{10}Th_{10}$的 BIGaZYT 玻璃,这种替代使玻璃的临界冷却速率 $R_c$ 从 120℃/min 降低到 10℃/min。

这类多元组成玻璃的结构,由于存在大量的偶相互作用,显然是一个值得思考的问题。不过,这类玻璃与氟锆酸盐玻璃的结构存在着相似性,可将其结构看成[$ZrF_n$]多面体被其它等价的[$MF_n$]结构单元取代而形成的。

### 8.2.2 重卤化物玻璃

这类玻璃指阴离子是由重卤素如 Cl,Br 和 I 组成的一类玻璃。从工艺上看这类玻璃大多数都存在易于水解,低的软化温度,析晶倾向大等问题。

激发人们对这类玻璃进行研究(Mackenzie,1987)的惟一原因是从与阳离子键合的阴离子质量的角度来考虑,氯化物、溴化物和碘化物玻璃在红外光区的透光性能要比氟化物玻璃更好。

### 8.2.2.1 二价金属卤化物 $MX_2$ 基玻璃

M 为 $Zn^{2+}$,$Cd^{2+}$,X 为 $Cl^-$、$Br^-$ 和 $I^-$的 $MX_2$ 玻璃已经被制备出来。$ZnCl_2$ 是最好的、也是人们了解得最多的一种玻璃形成体。它的红外吸收边位于 12—13μm,可以作为工作在大气窗口 8—12μm 的光学元件,它在超透光性方面有潜在的应用(Van Uitert 和 Wemple,1978)。人们曾试图加入其它卤化物如 KBr 或 $PbBr_2$ 来增强它的抗水浸蚀和抗失透能力(Yamane 等,1985),然而它们仍然很容易水解,并严重地影响了它在红外区的透光性能。这种混合卤化物玻璃的转变温度也很低,约 50℃。它们的玻璃形成能力可以通过由[$ZnCl_4$]四面体构成的三维无规则网络结构来进行解释。

• p. 463 •

与 $ZnCl_2$ 等价的 $ZnBr_2$ 也是一种玻璃形成体,估计它的红外截止波长约为 20μm(Hu 等,1983),但它的化学稳定性和玻璃形成能力都很差。加入玻璃变性剂如 KBr(Kadono 等,1987)可以提高上述二种性质。

$CdCl_2$ 与其它的卤化物如 $PbI_2$ 或 $PbCl_2$ 一起也可以形成玻璃(Angell 等,1987)。这类玻璃的红外透光区可达 20μm。当用氯化物和氟化物的混合物,如 $CdF_2$-$BaF_2$-NaCl(Matecki 等人,1987)来增大 $CdCl_2$ 玻璃的稳定性时,玻璃的多声子吸收边由 M—F 键决定,并移回到 8—12μm。尽管这类玻璃对水气不像氯化锌基玻璃那么敏感,但它们放在大气中仍不能不发生表面腐蚀。

Cooper 和 Angell(1983)发现当把 KI 和 CsI 作为玻璃的变性剂加入到 $CdI_2$ 中后,可以得到一个很大的玻璃形成区。这类玻璃的红外吸收边可达 30μm,是目前所知道的透光范围最大的玻璃。正如人们所料,不幸的是,这类玻璃的机械强度很差,吸水性很高,其主要原因是它们的玻璃转变温度 $T_g$ 很低,为 10—35℃。可以得到[$CdI_4$]四面体是这类玻璃的结构单元。

### 8.2.2.2 三价和四价金属卤化物玻璃

Angell 和 Ziegler(1981)曾报道过好几种 $BiCl_3$ 基玻璃,这类玻璃的红外吸收边位于 14μm,它们的玻璃转变温度 $T_g$ 也很低,为 30—50℃,并很快被大气中的湿气所腐蚀。

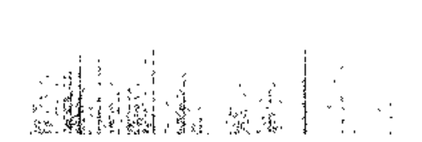
Hu 和 Mackenzie(1982)成功地在 $ThCl_4$ 中加入 NaCl 和 KCl 制得氯化物玻璃。这类玻璃的红外吸收边位于 14μm。它们对水气非常敏感,这种强烈的腐蚀严重地影响了它们的透光性。这类玻璃的结构是由[$MCl_6$],[$MCl_7$]和[$MCl_8$]多面体构成的三维骨架。

### 8.2.2.3 其它特殊的卤化物玻璃

无规则网络的概念可适用于前面所提到的玻璃,但不能解释一些多组分一价阳离子的卤化物玻璃。已有报道在 AgCl—AgI—CsCl 和 CuCl—$PbCl_2$—RbCl 系统的中部存在一个很大的玻璃形成区(Angell 等,1985)。甚至在二元系统中,如 AgX—CsX(X=Br,I),通过快速淬冷熔体也能得到玻璃。引入 2%的 $PbX_2$ 能改善玻璃的形成,并可以制得厚度为 10mm 的样品(Nishii 等,1985)。

这类玻璃的红外透光区可达 15μm,但玻璃的转变温度相当低。如一种组成为 59AgX—39CsX—2$PbX_2$ 的稳定玻璃,$T_g$=21℃,在空气中放置几小时后,就可以观察到





玻璃被湿气腐蚀了。

含有 AgCl,CuCl,AgI 和 CsCl 等卤化物的多元系统之所以能形成玻璃,一个解释是这些卤化物的共熔点相当低,这时熔体中的离子扩散过程也很慢。同时,由于 AgCl,CuCl,AgI 和 CsCl 具有不混溶的结构,在形成不同晶体时相互之间会产生竞争,这样在玻璃熔体中晶核的形成和晶体的生长就受到了抑制。

• p. 464 •

8.2.2.4 碲卤化物玻璃

作者的一个研究小组最近发现了一种由碲和氯、溴、碘相结合而形成的一种新的卤化物玻璃(Lucas 和 Zhang,1986;Lucas 等,1987)这类被称为 TeX 玻璃的碲卤化物玻璃已在下列的二元或三元系统中获得:Te—Cl,Te—Br,Te—Cl—S,Te—Br—S,Te—Br—Se,Te—I—S 和 Te—I—Se。把 S 和 Se 加入到二元 TeX 玻璃中可以降低它们的反玻璃化的速率,所以一些三元组成的碲卤化物玻璃的抗失透本领很强。图 8-3 列出的 6 个不同系统都具有很大的玻璃形成区。$Te_3Cl_2$ 玻璃的转变温度 $T_g$ 为 82℃,加热时在 189℃析晶,而 $Te_3Cl_2S$ 玻璃的 $T_g$ 为 81℃,加热时不失透。除了卤素的含量很高的玻璃外,大多数 TeX 玻璃能耐大气中水气的腐蚀。如专门讨论多声子吸收边的 8.3.1.2 节所示,TeX 玻璃可分为两类:a)含有 S 和 Cl 等轻元素的轻 TeX 玻璃,其红外截止波长为 13μm;b)重 TeX 玻璃,其多声子吸收边为 20μm。

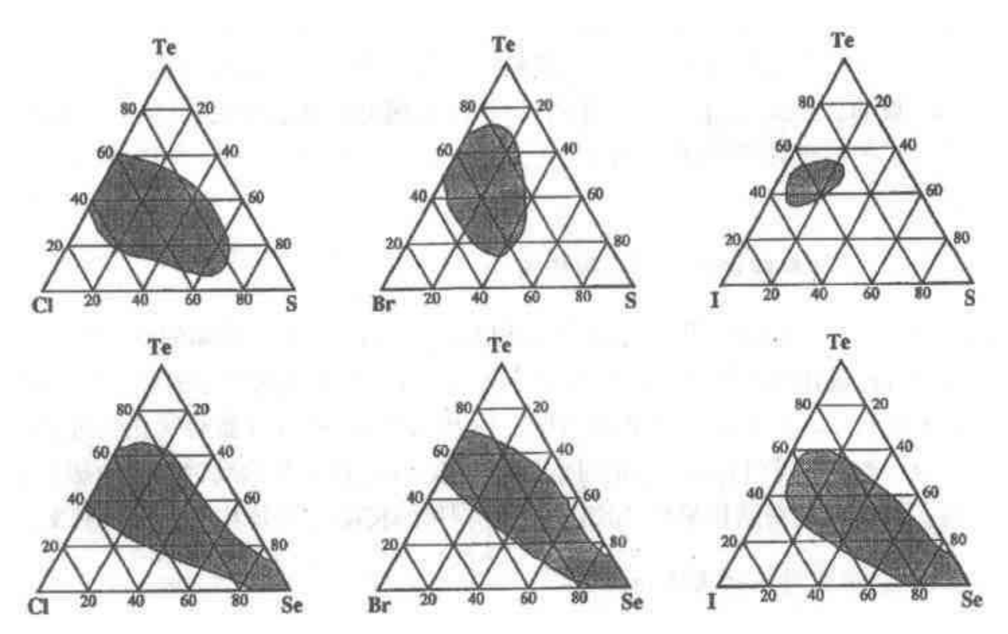



图 8-3 碲卤化物系统的玻璃形成区。S 或 Se 的加入使 TeX 玻璃的抗失透稳定性增强。由于具有相同的链状结构,TeX 玻璃和 Se 之间存在一个很大的玻璃形成区

含 Se 的三元系统之所以具有非常大的玻璃形成区是因为如 $Te_3Cl_2$ 等的二元玻璃与 Se 玻璃具有相同的结构。如图 8-4 所示的 $Te_3Cl_2$ 晶体的链状结构和晶态 Se 的螺旋状结构很显然是同一类型,使它们之间存在着很大的固相和液相相混溶的区域。密度和分子体积的测量都表明,Te 链和 Se 链能以任意比混溶,Te—Br—Se 玻璃非常均匀,没有分相发生。

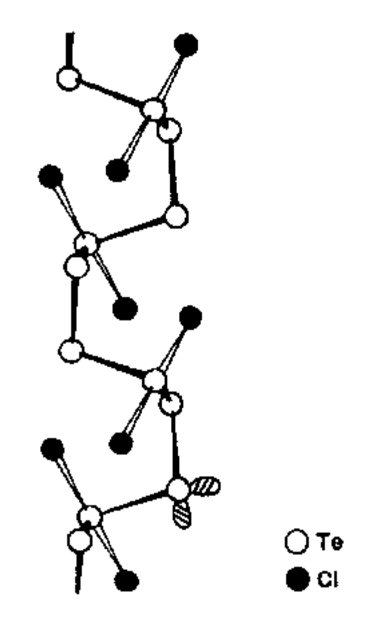



图 8-4　晶态 $Te_3Cl_2$ 的链状结构。熔化后以中等速率淬冷，$Te_3Cl_2$ 很容易形成玻璃。$Te_3Cl_2$ 的螺旋状结构是由于 Te 原子上的孤对电子的位阻效应而产生的

• p. 465 •

## 8.3　作为光学材料的卤化物玻璃：无源性质

### 8.3.1　块状玻璃的光学性质

（其定义参见第 12 章）

#### 8.3.1.1　吸收带隙

卤化物玻璃 $M_xX_y$ 的紫外吸收边与 M—X 键分子轨道上电子从低能态向高能态的激发有关。显然，由于 $Be^{2+}$，$Al^{3+}$和 $Zr^{4+}$等阳离子的极化力很强，电离能很高，所以在氟化物玻璃中 M—F 键具有很强的共价性。因而成键轨道和第一个未占据的反键轨道之间的能隙估计是较大的，除非存在着会强烈地改变紫外吸收机制的、有未充满的 d 或 f 能级的杂质阳离子或重卤素 $Cl^-$，$Br^-$和 $I^-$。

Brown(1982)的研究表明，$ZrF_4$ 基和 $HfF_4$ 基玻璃的紫外吸收边位于 $E=5eV$ 附近，根据式 $\lambda(\mu m)\times E(eV)=1.24$ 可得对应的波长为 $\lambda=0.25\mu m$。与纯石英玻璃相比（$E=8.0eV$，$\lambda=0.16\mu m$），氟锆酸盐玻璃的紫外透光性并不好。

当氟化物玻璃中加入了其它的金属氟化物时，玻璃的紫外吸收波长将取决于其它的 M—F 键。当玻璃中含有 Cl 时，例如在使用 $CCl_4$ 的反应气氛法时，M—Cl 键的分子轨道也对紫外截止波长有重大的影响（Adam 和 Poulain，1983）。用 $CCl_4$ 处理过的玻璃呈淡黄色，这是因为它的紫外吸收边移到了可见区的缘故。

尽管对这方面还没有进行全面的研究，但可以预计对大多数重卤化物玻璃来说，从 Cl 到 I，随卤素原子半径的增加和它们电负性的降低，玻璃的紫外吸收边将逐渐移向可见光区。

从外观上看，TeX 玻璃是一种“黑色玻璃”，很显然它们的带隙位于近红外光区。其通常是在 $TeSe_6Br_3$ 玻璃的 1.40eV(0.9$\mu m$)和二元 $Te_3Cl_2$ 玻璃的 0.7eV(1.8$\mu m$)之间。这类

玻璃具有链状结构，Te 上的 $5S^2$ 孤对电子具有重要的立体化学效应。这类玻璃低的带隙主要是由那些处于非成键轨道上电子的激发所产生的。

· p. 466 ·

8.3.1.2 *多声子吸收边*

卤化物玻璃的红外吸收边有可能移向长波是促使对它进行大量研究的一个重要的原因。合成一种具有多光谱能力，特别是具有潜在的超透光性的玻璃，对许多红外技术都是感兴趣的。众所周知，材料的光学损耗主要是用多声子吸收机理来解释的(参见第 12 章)。

在透明固体材料中，红外或多声子吸收边来源于阴、阳离子键的远红外振动基频的组合和叠加。基频的位置可以由 Szigeti 方程 $\nu_0=(1/2\pi)(f/\mu)^{1/2}$确定(Szigeti，1950)。这一方程表明了振动基频 $\nu_0$ 取决于原子 A 和 B 的约化质量 $\mu$ 以及力常数 $f$。约化质量由式 $\mu=m_Am_B/(m_A+m_B)$给出。很显然，较重的原子和较弱的化学键对扩大红外透光区是有利的。

Lines(1986)和 Bendow 等人(1981b)认为，在光谱的远红外边，光损耗由晶格振动极化模的吸收所决定。这种吸收以一指数尾的形式从强的单声子吸收带向短波方向扩展，该指数尾是由多于一个声子的同时激发所产生的。这种所谓的"多声子损耗"与波长的关系可以用一个通用的公式表示为：$\alpha=A\exp(-a/\lambda)$，式中 $A$ 和 $a$ 是材料参数，$\alpha$ 是损耗系数。

*氟化物玻璃的红外吸收边*

氟化物玻璃中的振动基模位于波长为 15—50μm 之间的远红外光区。Bendow 等人(1983a，1983b)和 Drexhage(1985)曾对几种氟化物玻璃的反射光谱进行了测量和讨论，表明了红外吸收边随玻璃组成而变化。图 8-5 是几种不同玻璃的，与吸收系数直接有关的百分反射率与波长的关系：

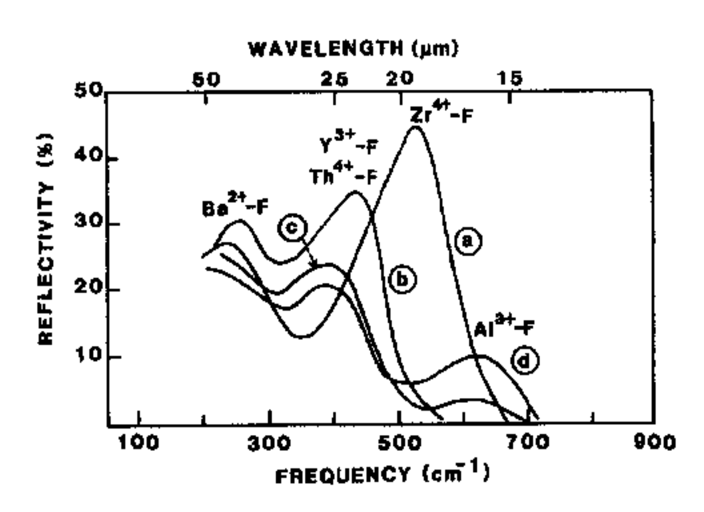
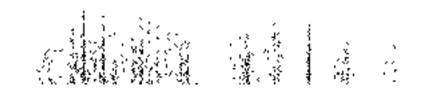



图 8-5 几种氟化物玻璃单声子带中的反射光谱。ⓐ $ZrF_4$基玻璃；ⓑ 重金属无锆氟化物玻璃；ⓒ 掺有 $AlF_3$ 的重金属无锆氟化物玻璃；ⓓ $AlF_3$基玻璃

a)$ZrF_4$—$BaF_2$—$LaF_3$系统中的 ZBL 玻璃；

b)一种摩尔组成为16$BaF_2$，28$ThF_4$，28$YbF_3$，28$ZnF_2$多组分无锆重金属氟化物玻璃 BTYbZ；





c)在上述 BTYbZ 玻璃加入10mol%的 $AlF_3$,它常常起着玻璃稳定剂的作用;

d)一种摩尔组成为$20BaF_2$,$29AlF_3$,$22ThF_4$,$29YF_3$的 BATY 玻璃,其中 $AlF_3$是主要的玻璃形成体。

对这些光谱的解释为:在$250cm^{-1}$区的吸收是由 Ba—F 键引起的,$400-450cm^{-1}$的吸收带是由 Th—F 键或 Yb—F 键引起的,氟锆酸盐玻璃中$550cm^{-1}$处强的吸收是由 Zr—F 键的振动引起的。由于 $Al^{3+}$离子半径小,电荷高,强的 Al—F 键振动模位于$600-650cm^{-1}$。表明了在氟化物玻璃中 $AlF_3$的不利影响,它使玻璃的多声子吸收移向短波。这些从光谱的远红外部分得到的结果也可以由测量不同氟化物玻璃的红外吸收边的变化来证实。

·p.467·

图8-6给出了厚度约3mm 的几种氟化物玻璃的红外截止位置。谱线1为 $BeF_2$基玻璃。由两种轻元素形成的、很强的 Be—F 键使它的红外吸收边几乎与石英玻璃中 Si—O 键的振动处于同一波段(Boldwin,1979)。谱线2对应于含有几个百分数 $AlF_3$的氟锆酸盐玻璃,如 ZBLA 玻璃(含有4%的 $AlF_3$)。谱线3为纯的氟锆酸盐玻璃,如 ZBL,其红外截止是由 Zr—F 键的振动模决定的。谱线4为称作多组分无锆重金属氟化物玻璃,例如BTYbZ或BIZYT玻璃(字母简写参见前面章节的解释)。这些玻璃中多声子吸收边由 Th—F 键或 In—F 键决定,它们原子质量和力常数使玻璃的红外截止在8μm 左右,成为光学窗口最宽、稳定的氟化物玻璃。最近 Chung 等人(1987)测定了一些在氟化物玻璃制备中用到的一些氟化物单晶样品的多声子吸收边,也得出 $AlF_3$和 LiF 的加入会使玻璃的红外吸收边移向较高的频率的结论。

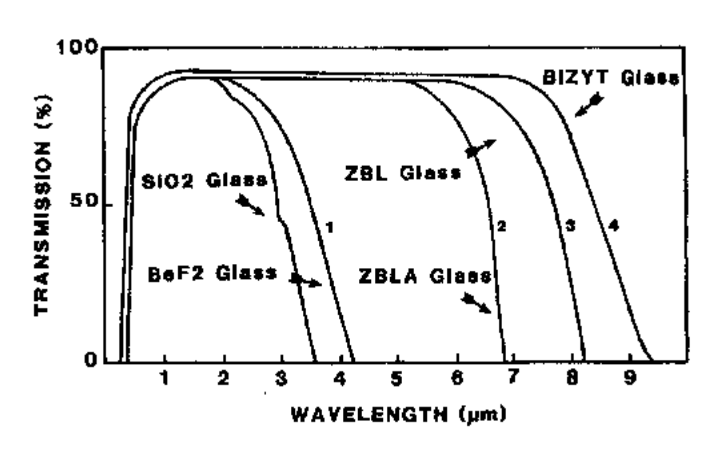



图8-6 几种氟化物玻璃和 $SiO_2$玻璃的红外吸收边。谱线1是 $BeF_2$玻璃的;谱线2是 $AlF_3$稳定的 $ZrF_4$基玻璃 ZBLA;谱线3是纯的 $ZrF_4$基玻璃 ZBL;谱线4是无锆的重金属氟化物玻璃,如 $InF_3$基玻璃 BIZYT

·p.468·

图8-7是氟锆酸盐玻璃从伸缩振动高吸收的远红外区(50—15μm)到具有潜在超低光损耗的中红外区(2—4μm)的吸收系数或损耗(dB/km)随波长的变化关系,这些数据来自 Chung 等人(1987),France 等人(1987)和 Takahashi(1987)。远红外区的数据来自反射率的测量;5—10μm 来自块状样品的吸收测量;在2—5μm 区的数据来自长度为几米到几百米光纤的光损耗。图8-7也表明了玻璃的最低本征损耗预期位于2—4μm 范围内,估计约为

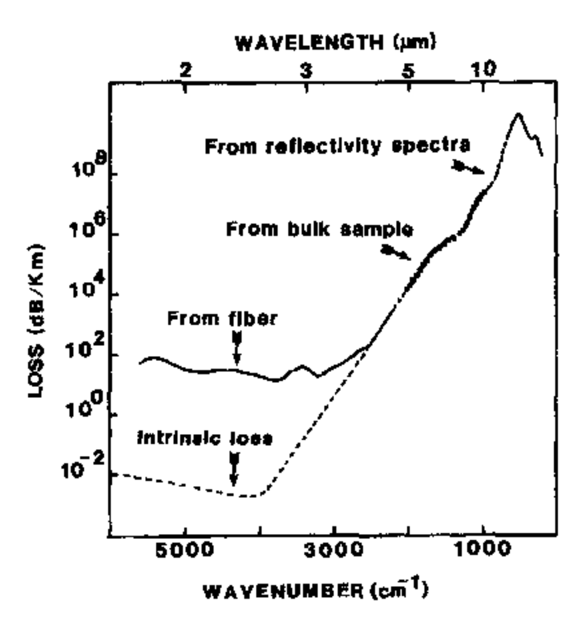



图8-7　氟化物玻璃光损耗从对应于一个声子吸收的远红外区到低损耗区的演变。在2.6μm的理论本征损耗估计为$10^{-2}$dB/km

$10^{-2}$dB/km。

*卤化物玻璃的红外吸收边*

前面曾讨论过，重卤玻璃的通式可以写为$M_xX_yA_z$，这里$M=Zn^{2+}$，$Cd^{2+}$，$Bi^{3+}$，$Th^{4+}$，X=Cl，Br，I，A是半径大的阳离子（$Cs^+$，$K^+$，$Rb^+$，$Pb^{2+}$，…），起变性剂的作用。这种玻璃的红外截止波长与玻璃形成体M和X的原子质量和M—X键的力常数有关，这些卤化物的化学键具有典型的离子共价键的特性，键力与原子间的距离成反比，与M的电价成正比。并且，M—X键距与M和X的大小有关，原子大小又正比于它们的原子量。所以，原子量和力常数两个因素所起的作用是一样的，这样就不难理解卤化物玻璃的红外截止边与卤素本质间的密切关系了。

图8-8表示了几种金属重卤化物玻璃的多声子吸收边。$ZnCl_2$玻璃可透至13μm（Robinson等，1982），但其多声子吸收边受在这种极易水解玻璃中存在的水的影响极大。$ThCl_4$基玻璃的红外截止边处于同一区域（Hu和Mackenzie，1982），吸收开始于13—14μm，但也受湿气侵蚀的影响。$Zn^{2+}$—Cl键和$Th^{4+}$—Cl键的振动位于同一波段可解释为：Zn和Th在原子量的差异被$Th^{4+}$的电价比$Zn^{2+}$高，$Th^{4+}$—Cl键的力常数大所补偿。这种解释也可以用于$BiCl_3$玻璃的红外截止边（Angell和Ziegller，1981）。与其它氯化物玻璃相似，如果不被湿气侵蚀的话，厚度为1mm的$BiCl_3$基玻璃的红外吸收开始于14μm。$ZnBr_2$基玻璃的红外截止波长约为20μm（Hu等，1983和Nogami等，1985）。

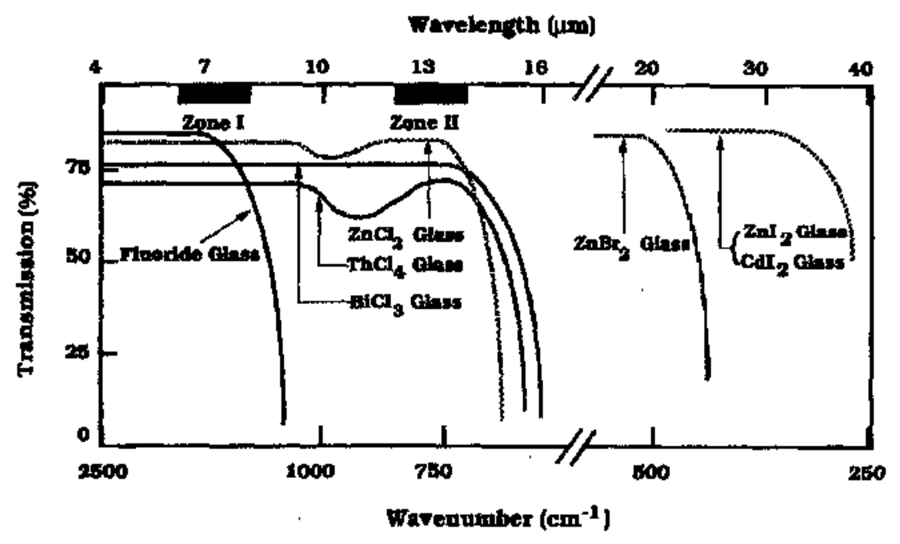



图8-8　包括氟化物玻璃、氯化物玻璃、溴化物玻璃和碘化物玻璃在内的卤化物玻璃多声子吸收边

·p. 469·

正如人们所料，碘化物玻璃的多声子吸收边在远红外区25—30μm 附近(Cooper 和 Angell，1983；Nasu 等，1985)。在图8-8中比较了四类卤化物玻璃的红外吸收边。对1 2mm 厚的玻璃，红外吸收的四个带为：第I带6 -8μm，属氟化物玻璃；带II：12 -14μm，对应于氯化物玻璃；带III：19—21μm，是溴化物玻璃；带IV 约30μm，为碘化物玻璃。

值得注意的是，从氟化物玻璃到碘化物玻璃，随着振动频率的减小，玻璃的热学和机械性质相应地降低，玻璃变软，转变温度 $T_g$ 降低，使玻璃难以获得实际应用。

对玻璃形成原理尚不很清楚的多组分卤化物玻璃红外截止边的分析表明，与其它卤化物玻璃相比，AgCl—AgI—CsCl 和 CuCl—$PbCl_2$—RbCl(Angell 等，1985)或 AgBr—CsI—$PbBr_2$系统(Nishii 等，1985)玻璃的红外截止边略向长波方向移动。这一现象可以用组成玻璃的阳离子具有低的电价来进行解释。同时，值得指出的是，这类玻璃也具有低的 $T_g$，有些接近于室温。

由于碲具有半金属的性质，而且具有与硒玻璃(参见7.3.3.1节)非常相似的链状结构，所以碲卤化物玻璃，即前面讨论过的 TeX 玻璃，形成了一个特殊的玻璃系统。图8-4给出了母晶材料 $Te_3Cl_2$(Kniep 等，1973年)的结构，它可以作为解释 TeX 玻璃形成能力的很好模型。正如前面所述，碲卤化物玻璃具有如下的通式：Te—X(S，Se)。S 或 Se 的加入可以大大降低玻璃的失透速率。玻璃中限制红外透过率的振动模与 Te—X，Te—S 或 Te—Se 键有关。对几种不同组成玻璃的红外截止波长的测量表明，它可明显地分成二类：一类是含有 S 和 Cl 的轻 TeX 玻璃，它的透过被限制在13μm 以前。另一类为不含轻元素的重 TeX 玻璃，以 Te，Se，Br 和 I 为主，其红外截止在20μm 附近。图8-9中给出了几种 TeX 玻璃，即 $Te_3Br_2$，$Te_3Br_2Se$ 和 $Te_3I_3Se_4$玻璃的红外截止边。

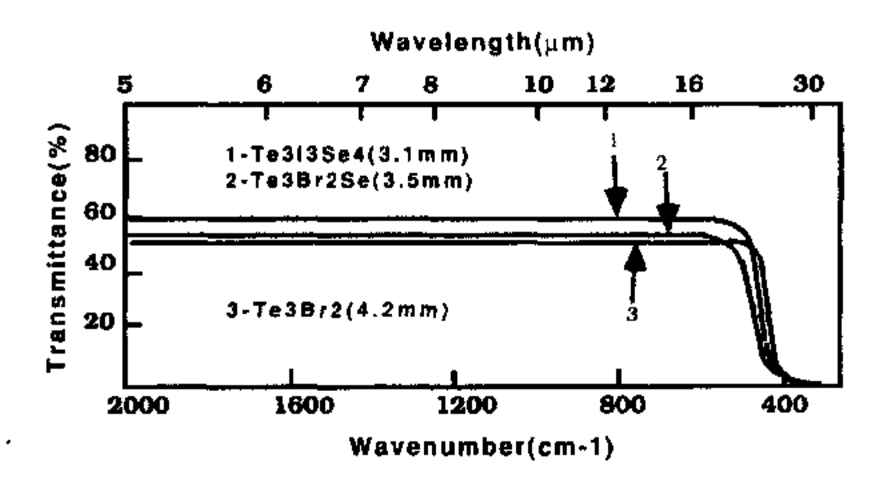



图8-9 仅含 Te，Se，Br 或 I 等重原子的三种不同 TeX 玻璃的红外截止位置

·p. 470·

8.3.1.3 卤化物玻璃的折射率

除了过去10年中受到特别重视的氟化物玻璃外，对卤化物玻璃的光学性质还缺乏精确的信息，特别是折射率的测量。它要求样品具有一定的厚度、好的光学性质和不受水气的腐蚀能力。

人们对氟化物玻璃特别重视，认为它是制造高功率玻璃激光器的最好材料(参见第12章)。在短脉冲高功率激光器中，为了降低自聚焦效应，需要非线性折射率 $n_2$小的玻璃。Weber 等人(1978)认为，具有高的阿贝数(参见下面的讨论)和低折射率 $n$ 的材料 $n_2$最低。在所有被检测的玻璃中，对 $BeF_2$基玻璃特别感兴趣，它的折射率 $n=1.27$，阿贝数 $\nu=100$，非线性折射率 $n_2=0.25\times10^{-13}$。而氟锆酸盐玻璃的 $n=1.50$，$\nu=70$，$n_2=0.7\times10^{-13}$。

氟化物玻璃也是制备超低损耗光纤的一种很有希望的材料。与此相关的两个关键参数为折射率随波长的色散(Jeunehomme 等，1981；Poignant 等，1981)和控制折射率变化的可能性，以实现芯、包层的波导(参见第15章)。

各种玻璃折射率与波长的关系已有一些报道，如 Metachi 测定了 ZBGA 玻璃的折射率(G 是用 Gd 取代 La)；Bendow 等人(1981)对 ZBL 玻璃进行了测定；Brown 和 Hutta (1985)和 Brown 和 Suscavage(1987)对 ZBLA，ZBLAN 和 BZYT 玻璃的测量；以及 Fonteneau 等人对玻璃 BIZYT 的测定(1987)。

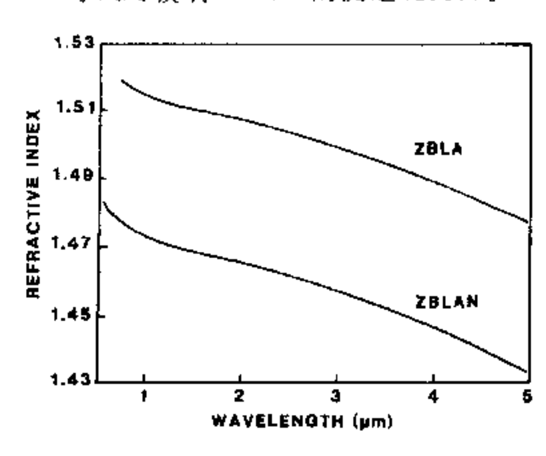


图8-10 玻璃 ZBLA 和 ZBLAN 的折射率与波长的关系。ZBLAN 玻璃中有一半的 $Ba^{2+}$被 $Na^+$所替代

图 8-10 来自于 Mitachi 和 Miyashita (1983)的数据，它表明了二种典型玻璃 ZBLA 和 ZBLAN 的折射率与波长的关系。阿贝数是一种部分色散，定义为 $\nu=(n_d-1)/(n_F-n_c)$，这里 $n_d$，$n_F$ 和 $n_c$ 是玻璃在波长分别为 0.589μm，0.486μm 和 0.656μm[1] 的折射率。根据 Brown 和 Hutta 的研究，ZBLA 和 ZBLAN 玻璃的阿贝数分别为62和64。

•p. 471•

与氧化物玻璃一样，氟化物玻璃的折射率也决定于它的组成。可以预期：加入极化率高的阳离子，特别是那些有不对称的孤对电子的离子如 $Pb^{2+}$，和 $Bi^{3+}$，可以极大地增加玻璃的折射率；而加入轻元素时，结果相反。

8.3.1.4 *氟化物玻璃散射损耗的来源*

在理想的玻璃材料中总的本征损耗系数 $\alpha_t$ 与波长 $\lambda$ 的关系为

$$\alpha_t=A\exp(-a/\lambda)+B\lambda^{-4}+C\exp(c/\lambda) \tag{8-1}$$

式中第一项与前已讨论的多声子吸收有关，它取决于玻璃的红外吸收边的位置。第三项，也称之为 Urbach 尾，它与电子跃迁产生的吸收有关，这一吸收只在紫外区才表现得很重要，而在远离紫外截止边的红外区可以被忽略。第二项，$B\lambda^{-4}$为瑞利散射损耗，它是由玻璃的组成和密度在微观尺寸上的波动所产生。这一参数对氟化物玻璃潜在的超透光性的影响最近已被几位学者研究过(如 Tran 等，1982；Tsoukala 等，1987；Sakagouchi 和 Takahashi，1987)。瑞利因子 B 的理论值首先是由 Poignant 计算出来，为0.4左右，约为石英玻璃测量值的一半。Tran 等人(1982)首次论证了在块状氟化物玻璃中所测得的散射损耗在

1) 原文为 mm。——译者注

本质上是瑞利散射。所有这些研究的结果表明，其在中红外区预期具有非常低的光损耗，约为0.01dB/km，比在石英玻璃中测得的损耗要小得多。

当玻璃服从“瑞利行为”时，也发现瑞利因子 B 与玻璃的组成有关，如 Hattori 等人(1987)的研究所表明，并且对 $ZrO_2$超微颗粒也非常敏感，这种颗粒所产生的光损耗比$ZrF_4$颗粒所产生的光损耗要大两个数量级。关于这一点已被 Mitachi 等人(1985)的研究所证实，他们发现玻璃光纤中的氧含量高时损耗最大。很显然，玻璃中的氧化物杂质是由晶格能很高的 $ZrO_2$的成核和生长引起的。用动力学分析方法进行测量后表明，这些氧化物杂质很容易在玻璃中成核。

•p.472•

人们也发现散射损耗 $\alpha$ 与波长的关系可以表示为 $\alpha=B\lambda^{-4}+C$，这里 $C$ 是常数，它表明存在一个与波长无关的散射源，这种散射也是目前降低氟化物玻璃和光纤中的损耗时所遇到的最大障碍。它来自于比波长大的缺陷，如孤立的 $LaF_3$，$AlF_3$晶体，金属颗粒(Lu 等，1987)和气泡(McNamara 和 McFarlane，1987)。

这些非本征散射源与玻璃的制备工艺有关，特别是与玻璃原料的质量关系密切。一些氟化物晶体不容易溶解在玻璃熔体中，以及熔体被坩埚上不熔的颗粒所污染都容易产生此类散射源。

### 8.3.2 氟化物玻璃光纤

#### 8.3.2.1 引言

光通信已经成为传递音像信息的一种优先考虑的方法。对光通信系统的研究可以追溯到1966年，现在的光通信是以石英光纤为基础，在过去20年的时间里，这一领域发展非常迅速，损耗约为0.2dB/km、工作在波长1.3和1.55μm 的单模光纤是世界上许多通信系统的物质基础。

光通信系统的效率由以下几个因素来衡量：可传递的容量，即每秒钟信息传递的比特数；光纤色散所决定的光纤的长度，即光脉冲在光纤中传输时由于色散会使脉冲展宽，但它仍可以被分辨出来最大长度；第三个因素为由光纤损耗所造成的能量损耗。

1970年左右，制备高质量 $SiO_2$光纤的 CVD 技术的发展很快就使光纤的损耗降到了它的最小本征损耗，$SiO_2$的最小本征损耗估计在波长1.55μm，为0.16dB/km。这意味着要得到损耗更低的光纤，就必须采用工作在中红外区的新的光纤材料。这一研究课题在70年代末就被 Pinnow 等人(1978)，Van Uitert 和 Wemple(1978)以及 Goodman(1978)分别独立地提了出来。

氟化物玻璃被普遍地认为是一种具有超低光损耗的优良材料，可以用在无中继长距离递信网络中，它的最低本征损耗约为0.01dB/km，这意味着它至少优于石英光纤10倍。这是人们对它进行了研究的主要原因。

#### 8.3.2.2 氟化物玻璃光纤中的光损耗

*本征损耗因子*

如前所述，对一种光学质量理想又无任何吸收杂质的氟化物玻璃，它的总本征光损耗

$\alpha_t$ 可以用式 $\alpha_t = A\exp(-a/\lambda) + B\lambda^{-4}$ 来表示。式中第一项是多声子吸收，第二项是瑞利散射损耗。氟化物玻璃中的 Urbach 吸收尾在0.25μm 的紫外区，在中红外区可以被忽略。

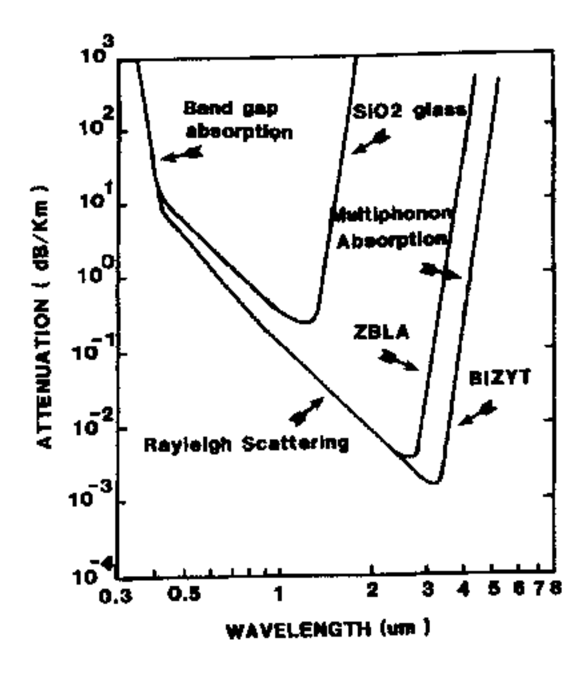



图8-11 $SiO_2$玻璃和两种典型氟化物玻璃：$ZrF_4$基 ZBLA 玻璃和 $InF_3$基 BIZYT 玻璃的低损耗区。玻璃的本征损耗机理为带隙吸收、多声子吸收和瑞利散射

·p.473·

在上述产生损耗的两种因素的共同作用下，玻璃中光损耗呈众所周知的 V 形曲线，如图8-11所示，图中给出了 $SiO_2$玻璃和两种氟化物玻璃 ZBLA，BIZYT 的光损耗曲线。损耗曲线清楚地表明了氟化物玻璃在2—4μm 透光窗口的损耗为$10^{-2}$—$10^{-3}$dB/km。如前所述，测得的块状玻璃和光纤的多声子吸收与计算值是一致的。根据6—7个声子的作用可以估算出在低损耗区玻璃的吸收损耗为0.005dB/km。一些学者(Drexhage 等，1987和 Day 等，1987)的研究结果表明瑞利散射系数 $B$ 的估算值为0.14—0.70dB/km。把散射损耗和吸收损耗与上面的损耗公式结合起来，就可以估算出 ZBLAN 光纤总的本征损耗位于波长2.5μm 处，其值为0.02dB/km。

*非本征损耗因子*

a)散射损耗

前面曾提及许多氟化物玻璃的非本征散射损耗由公式 $\alpha_{ext} = C\lambda^{-2} + D$ 来表述。式中第一项为米氏散射，它是由尺寸为波长大小的缺陷所产生，这种缺陷主要是玻璃中的析晶。第二项与波长无关，由大的缺陷产生。Kanamori(1987)认为微米级的颗粒(一些颗粒的直径有好几微米)为 $ZrO_2$单斜晶体，这种颗粒已经通过 Raman 微区分析的方法被鉴定出来了(Sakayuchi 和 Takahashi，1987)。

Day 等人(1987)的研究表明，系数 $C$ 的值可以通过提高原料的质量和改善玻璃的制备工艺来降低。英国通信研究所(BTRL)对 ZBLAN 光纤的损耗进行了研究，他们得到光纤的 $D$ 值在3—10dB/km 之间。当然，这些数值与光纤的长度有关，因为那些引起光散射而又与波长无关的大颗粒在光纤中的分布是随机的。

b)吸收损耗

氟化物玻璃中的吸收损耗包括前面所讨论的本征吸收损耗和玻璃中杂质吸收损耗。

由于 $OH^-$基团的吸收系数很大，所以玻璃中由它所引起的吸收损耗可能是最大的。Mitachi 等人(1987)的研究表明，1ppm 的 $OH^-$在2.9μm 可以产生3000—5000dB/km 的光损耗。质量最好的氟化物光纤在2.9μm 的损耗为20—100dB/km，它表明在这些光纤中 $OH^-$的浓度为2—10ppb。

过渡金属 $Fe^{2+}$，$Co^{2+}$，$Ni^{2+}$和 $Cu^{2+}$是最有害的杂质，它们的吸收都扩展到了2—3μm 波段。稀土离子 $Pr^{3+}$，$Nd^{3+}$，$Sm^{3+}$，$Eu^{3+}$，$Tb^{3+}$和 $Dy^{3+}$也是在中红外区吸收很强的离子。France 等人(1968年)和 Uhishi 等人(1981)对它们的吸收光谱进行了详细地讨论。

在氧化性条件下熔制玻璃时，例如使用了 $O_2$和 $NF_3$，可以把二价的 $Fe^{2+}$ 转变成在近红外区无吸收的 $Fe^{3+}$，但这种方法使 $Cu^{2+}$更加稳定，而 $Cu^{2+}$ 是在2.5μm 吸收最强的阳离子。

·p.474·

在稀土离子中，$Nd^{3+}$特别麻烦，因为它在超透光窗口2.55μm 有一吸收峰。人们发现 $Nd^{3+}$是 $LaF_3$中的主要杂质，而 $LaF_3$是玻璃的一种组分。$Nd^{3+}$在2.55μm 光损耗的计算值为 $\alpha=0.22$(dB/km)·ppb。

#### 8.3.2.3 氟化物玻璃光纤的制备

从所周知，氟化物玻璃易于析晶，制备光纤时必须注意到这一点，以避免在光纤中有产生巨大散射损耗的微晶形成。为了把光限制在光波导材料中，光纤芯部的折射率要比包层的折射率高，这一点是通过调整芯、包层两种玻璃的化学组成来完成的。一般是在玻璃中加入少量的 $PbF_2$使 $n$ 增大，加入 LiF 使 $n$ 减小。

目前氟化物玻璃光纤的制备工艺极大程度上取决于预制棒的浇注方法。这种工艺流程为：芯玻璃熔体直接浇入包层管中形成一个波导预制棒。在浇注包层管时，可以通过使模具旋转的方法使壁厚非常均匀。为了防止析晶，预制棒要在玻璃的软化点附近 $T=350$℃拉制成光纤。预制棒的直径为10mm，长为20cm，通常拉制的光纤直径为150μm。预制棒的这种制备方法必然会使光纤的长度受到限制，所以在实际应用中需要发展低损耗光纤的连接技术。为了制备超长光纤，一种连续光纤的生产方法受到人们的关注，这就是所谓的双坩埚法，它是从两种同心的熔体里直接拉制出具有芯和包层结构的光纤。在原理上这种方法最有前途。由于氟化物玻璃熔体的黏度温度曲线很陡，所以在光纤的拉制过程中要精确控制熔体的温度。

·p.475·

由于日本电话电报公司(NTT)，美国海军研究所(NRL)和 BTRL(英国)等实验室的巨大努力，氟化物光纤的吸收损耗不断地被降低，用传统的提纯方法已经使光纤在2.55μm 的光损耗降至0.7dB/km。图8-12为最好的氟锆酸盐玻璃光纤的典型透射光谱，这些光纤是在英国，日本和美国制得的。BTRL 光纤的透光曲线在很宽的波长范围内都很平坦，200m 长光纤的最小损耗为3dB/km。NRL 光纤透过曲线中没有给出光纤的长度，光纤的最小损耗为0.9dB/km。NTT 的数据表明它的光纤的损耗最小，30m 长光纤的光损耗为0.7dB/km。

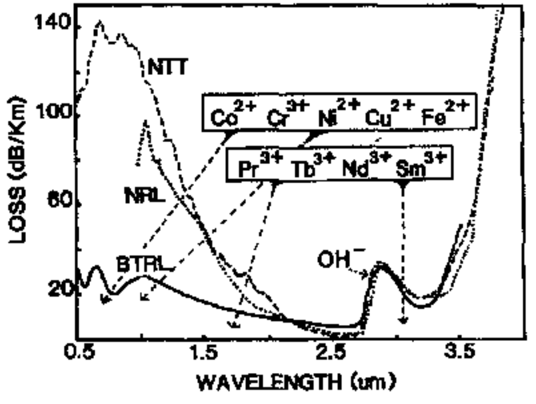



图8-12 氟化物玻璃光纤的典型透光光谱。图中的数据来自三个不同的研究组织：日本的 NTT，美国的 NRL 和英国的 BTRL。过渡金属、稀土和 $OH^-$是最常见的吸收杂质。图中连续的背景吸收损耗是由与波长 λ 无关的散射产生的

France 等人(1987)的研究表明，如果把杂质的含量保持在0.1—5ppb，那么光纤的实际总损耗可以降到0.035dB/km。而且当 $O^{2-}$杂质的含量降低时，由 $ZrO_2$微晶(Takahashi，1987)引起的非本征散射损耗可以大大地降低。损耗为0.035dB/km 的光纤可以无中继地

传递信息1500km。

最近，Schneider 等人(1987)的研究表明，通过腐蚀预制棒提高玻璃的表面质量可以增加光纤的强度(参见第13章)。

在光纤通信中一个重要的参量为材料色散引起的脉冲加宽，它与 $d^2n/d\lambda^2$ 成正比。对于大多数氟化物玻璃来说，材料的零色散波长约为1.7μm，与2.6μm 的超透光区相距甚远。值得庆幸的是，Bendow 等人(1981a)的研究表明，与 $SiO_2$ 的色散曲线相比，氟化物玻璃的色散曲线的斜率变化很小。France 等人(1987)和 Takahashi(1987)的研究表明，只需通过简单的阶梯折射率设计，光纤的色散特性就可以加以调整，使工作波长2.55μm 的色散为零。

在氟化物玻璃光纤的可能应用中，实现无中继长距离电信网(如海底系统)最富挑战性。它需要进一步地研究，特别是原料的化学提纯。目前，氟化物玻璃光纤的实际透光性可以满足许多短长度波导器件的需要。如波长达5μm 的远距离传感和热成像。其它可能的用途包括作为用于外科手术的、工作波长为2.9μm 的 $Er^{3+}$:YAG 激光器的传能光纤，因为组织中的水对这一波长的吸收很大。如发射波长为2.6μm 的 HF，和发射波长为3.8μm 的 DF 等的气体激光器都可以作为能量源，用氟化物玻璃光纤进行传能。用氟化物玻璃制造的低损耗块状光学元件可以作为工作在中红外波段的棱镜和透镜。它们也可以用作高能激光器如 HF 激光器的光学窗口，因为它的破坏阈值很高。

## 8.4 氟化物玻璃：一种新的稀土离子和过渡金属离子的载体

### 8.4.1 有源光学性质

·p.476·

氟化物玻璃光纤的有源光学性质也是很令人感兴趣的(参见第12章)。在本章前面所讨论的几种玻璃中，$ZrF_4$基玻璃和其它多元重金属氟化物玻璃当然是最有吸引力的材料。它们具有较长的红外截止波长，较好的稳定性，它们都易于掺人稀土激活离子，这些特性使它们成为优良的激光材料。除了一些研究是关于二价 $Eu^{2+}$(Shafer 等，1979)，四价 $U^{4+}$(Aliaga 等，1978)和铀酰离子(Reisfeld 等，1986c)的光学特性以外，其它大量的研究都是关于三价稀土和过渡金属离子光谱的基础和应用。块状玻璃和光纤都适合于实际应用。人们对光纤给予了特别的兴趣是由于光纤的柔软性和紧凑性，这使光学系统中的光能高度集中，激光介质容易冷却。这对导热率比晶体低的玻璃是特别重要的。除了以上的应用外，荧光是用来分析氟化物玻璃中的光学激活杂质的一种可靠技术。而且，荧光线变窄是对重金属氟化物玻璃和 $BeF_2$基玻璃进行结构研究的一种有效工具。

### 8.4.2 稀土离子和过渡金属离子的吸收光谱

#### 8.4.2.1 稀土离子

除了有放射性的 $Pm^{3+}$和4f 层完全充满、没有光学激活特性的 $Lu^{3+}$以外，人们对重金属氟化物玻璃中三价稀土离子(R.E.)的吸收光谱是十分清楚的(Adam 和 Sibley，1985；Lucas 等，1987；Ohishi 和 Takahashi，1985；Adam 等，1987a；Alonso 等，1988；Perry 等，

1981；Adam 等，1988；Ohera 等，1988；Tanimura，等1984；Shinn 等，1983；Jorgensen 等，1982；Guery 等，1988；Sanz 等，1987；Yeh 等，1986)。在这里，我们将不对所有的研究结果进行综述。而只着重介绍对发光应用最感兴趣的 $Nd^{3+}$，$Ho^{3+}$ 和 $Er^{3+}$ 离子的光学性质。

众所周知，与晶体相比玻璃中存在着较大的不同格位分布(参见第4，6章)。这导致了吸收的非均匀加宽，每个格位都有它自己的光谱。这一点可以在 $Nd^{3+}$ 离子的吸收光谱中吸收谱线的半宽度为几百个波数中观察到(Lucas 等，1978)。在这些谱线中，对在867nm的 $^4F_{3/2}$ 能级的吸收特别关注。这一能级能产生波长为1.05和1.35μm 的发光。这将在本章的后面再进行讨论。从光谱图上看，$^4F_{3/2}$ 能级可以通过更有效的泵浦能级，如796nm 的 $^4F_{5/2}$ 和 $^2H_{9/2}$ 能级、741nm 的 $^4F_{7/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级或576nm 的 $^4G_{5/2}$ 和 $^2G_{7/2}$ 能级进行激发。

对一吸收带，有效地激发相应能级的能力可用它的振子强度来定量描述。$Ho^{3+}$ 和 $Er^{3+}$ 离子的激发态能级所处的位置表明，其发射，特别是红外的发射会在相当多的能级上发生。$Ho^{3+}$ 在450nm 的 $^5G_6$ 能级和 $Er^{3+}$ 在378nm 的 $^4G_{11/2}$ 能级的振子强度都很大，可以对它们进行有效的泵浦，以获得在可见-红外区的应用。除了用实验进行测量以外，振子强度还可作为三个唯象参数 $\Omega_t(t=2,4,6)$ 的函数，用 Judd-Ofelt 理论来进行研究(Judd，1962，Ofelt，1962)。这些参数表征了稀土离子与基质玻璃间的相互作用。对某一特定离子，这些参数在不同氟化物玻璃中的变化是很小的。Reisfeld 和 Jorgensen(1987)指出 $\Omega_2$ 可以表示键的共价性，$\Omega_2$ 的值越大，键的共价性越高。

### 8.4.2.2 过渡金属离子

·p. 477·

与稀土离子一样，人们对3d 过渡金属离子的吸收光谱进行了大量的研究(Esnault 等，1986；Fonteneau 等，1978；Ohishi 等，1983；Reisfeld 等，1986a；Feuerheim 等，1984；Suzuki 等，1987；Poulain 等，1987)，这些研究主要是在氟锆酸盐玻璃中进行的。3d 离子对晶格场强度很敏感，因此它们对周围环境也很敏感。这肯定会影响这些离子的光谱性质，如 Tanahe 和 Sugano(1954a，b)为八面体晶体场建立的著名的图所表示的。以前的研究表明，即使有时存在一些偏离，在氟锆酸盐玻璃中过渡金属离子都应处于八面体的环境中，为弱或中等强度的晶格场。如在还原性气氛中 $Ti^{3+}$ 可以取代 $Al^{3+}$ 离子而使其在 ZBLA 玻璃中稳定存在。离子的吸收光谱分析表明，并不是所有的 $Ti^{3+}$ 离子都处于纯粹的八面体对称中，有一些是处于扰动的多面体，如单盖八面体(配位数为 CN=7)和双盖八面体(配位数为 CN=8)之中(Esnault 等，1986)。

从 $Cr^{3+}$ 离子的光谱来看，它或许是最重要的激活离子之一，可用于微晶化研究的局部探测(Miniscalco 等，1985)，它也是一种有效光泵系统，用来对如 $Nd^{3+}$ 等进行能量传递。对 $Cr^{3+}$ 离子在 $ZrF_4$ 基玻璃中的吸收光谱的分析表明，$Cr^{3+}$ 离子处于 $O_h$ 型的环境中。对能量作最好的拟合后可以得出晶体场和 Racah 参数(参见第12章)，其值分别为 $Dq=1531cm^{-1}$，$B=721cm^{-1}$。这些数据表明，与晶体相比，其晶格场是一个弱场，这是由玻璃的结构更开放，使过渡金属 TM—F 键的平均键长较长所造成的。

由于 $Mn^{2+}$ 离子也能传递能量，它与 $Cr^{3+}$ 离子一样，也常被用来作为稀土发光的敏化剂。但事实上，如 Suzuki 等人(1987)所报道的，$Mn^{2+}$ 在 ZBLA 玻璃中的吸收非常弱。与过渡金属离子 $Ni^{2+}$ 和 $Co^{2+}$ 相比，实验测得的 $Mn^{2+}$ 离子的最大振子强度是很小的。这可以通

过利用以 $ZnF_2$为主要组分的氟化物玻璃，如 PZG 玻璃(22mol% $ZnF_2$)来解决。在这些玻璃中 $Zn^{2+}$离子可很容易地被 $Mn^{2+}$离子所取代。实验表明，BIZYT 玻璃更适宜于 $MnF_2$的存在，以可获得 $MnF_2$含量高达20mol%的有价值组成(Le Gall，1988)。

已有不少论文是关于其它3d 离子在重金属氟化物玻璃中的光吸收，它们是 $V^{3+}$ (France 等，1986；Fonteneau 等，1978；Ohishi 等，1983)，$Fe^{2+}$ (France 等，1986)，$Fe^{3+}$ (Ohishi 等，1983)，$Co^{2+}$ (France 等，1986；Ohishi 等，1983；Suzuki 等，1989；Poulain 等，1977)，$Ni^{2+}$ (France 等，1986a；Suzuki 等，1987)和 $Cu^{2+}$ (France 等，1986)。总的说来，除 $Cu^{2+}$以外，所有的3d 离子都处于八面体格位，与晶体材料相比，这些格位都处于低晶格场之中。

### 8.4.3 稀土离子和过渡金属离子的荧光光谱

#### 8.4.3.1 稀土离子的辐射跃迁

·p. 478·

氟化物玻璃很宽的透光区使其成为有吸引力的红外发光材料(参见第12章)。几乎所有稀土离子在不同氟化物玻璃中的发射光谱都已有报道，如在氟锆酸盐玻璃中的 $Pr^{3+}$ (Adam 和 Sibley，1985；Eyal 等，1985)，$Nd^{3+}$ (Lucas 等，1978)，$Eu^{3+}$ (Adam 等，1987；Blanzat 等，1980；Reisfeld 等，1983)，$Gd^{3+}$ (Alonso 等，1988)，$Tb^{3+}$ (Perry 等，1981)，$Dy^{3+}$ (Adam 等，1986；Orera 等，1988)，$Ho^{3+}$ (Tanimura 等，1984；Reisfeld 等，1985)，$Er^{3+}$ (Shinn 等，1983)和 $Tm^{3+}$ (Sanz 等，1987)。在 $BaF_2$—$ZnF_2$—$ThF_4$—$YF_3$系统玻璃中只有 $Ho^{3+}$ (Eyal 等，1987；Adam 等，1987b)，$Er^{3+}$ (Eyal 等，1987a)，$Tm^{3+}$ (Guery 等，1988)和 $Yb^{3+}$ (Yeh 等，1986)的发射光谱曾有报道。Reisfeld 和他的同事(Jorgensen 等，1982)曾报道了 $Er^{3+}$在 $PbF_2$—$ZnF_2$—$GaF_3$系统玻璃中的荧光光谱。

$Nd^{3+}$离子在氟锆酸盐玻璃中的前两个红外跃迁如图8-13所示。$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$跃迁的峰值位于1040nm，实测寿命为450μs。图中也把 $NdZrF_7$晶体中 $Nd^{3+}$离子的光谱也叠加在一起。可以看出，在玻璃中 $Nd^{3+}$的发射峰与晶体中的一样宽。这一点是很重要的，它表明在这两种材料中能级的 Stark 分裂几乎是一样的。与氧化物玻璃相比，通常在重金属氟化物玻璃中占据的非等价格位的数量是相当少的。这是因为氟化物玻璃的结构很特殊，稀土离子作为玻璃形成体是网络中的一部分，处在非常明确的格位中。相反，在氧化物玻璃中稀土离子处于网络修饰体的位置，格位是很不确定的。这一点也可通过测量发射能级的衰减时间来证明。在玻璃中，通常由于离子所处的不等价格位的数量很多，衰减曲线是非指数型的，且每一种格位都有自己的时间常数。而在重金属氟化物玻璃中，衰减曲线一般可拟合成接近单指数型，其第一个和第三个 e 叠合时间比等于0.8—0.9(Lucas 等，1978；Adam 等，1988；Tanimura 等，1984；Shinn 等，1983)。

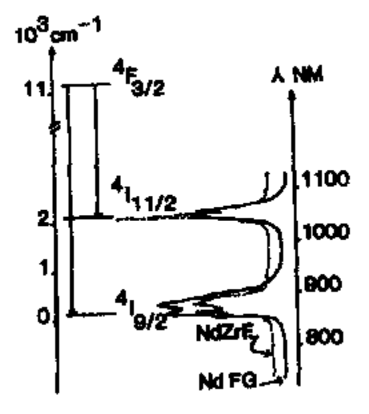



图8-13 $Nd^{3+}$在两种氟化物基体中的发射光谱，NdFG 代表含有0.5$Nd^{3+}$的 ZBLA 氟化物玻璃。$NdZrF_7$是一种晶体材料，其 $Nd^{3+}$位于$[NdF_8]$多面体中。在玻璃和晶体材料中发射光谱的带宽是相同的

$Ho^{3+}$和$Er^{3+}$离子相对多的分立能级使它们在从近紫外到中红外区有着丰富的发射光谱。氟锆酸盐玻璃中，$Ho^{3+}$和$Er^{3+}$在可见光区都有很强的绿光发射，$Ho^{3+}$离子($^5S_2$，$^5F_4$)$\to {}^5I_8$跃迁的峰值位于537nm，而$Er^{3+}$离子$^4S_{3/2}\to {}^4I_{15/2}$跃迁的峰值位于542nm。在红外区$Ho^{3+}$离子有4个发射：分别位于1.2μm($^5I_6\to {}^5I_8$)，1.38μm($^5S_2+{}^5F_4\to {}^5I_5$)，2.04μm($^5I_7\to {}^5I_8$)和3μm($^5I_6\to {}^5I_7$)附近。2.04μm的发射特别令人感兴趣，因为它处于大气的透明窗口。尽管这一跃迁在基态$^5I_8$终止，但$Ho^{3+}$掺杂氟锆酸盐玻璃光纤在室温下获得激光已有报道(Brierley等，1986)。低温吸收的测定表明，在此玻璃中$^5I_8$能级包含两个相距230$cm^{-1}$的子能级。$Er^{3+}$离子有三个红外跃迁，分别位于0.975μm($^4I_{11/2}\to {}^4I_{15/2}$)，1.52μm($^4I_{13/2}\to {}^4I_{15/2}$)和2.78μm($^4I_{11/2}\to {}^4I_{13/2}$)。前面我们曾讲过，氟化物玻璃光纤的最小损耗预期位于2.55μm，而$Er^{3+}$离子$^4I_{11/2}\to {}^4I_{13/2}$的发射是固体激光器中惟一可以用于这一波段的跃迁。$U^{3+}$离子$^4I_{11/2}\to {}^4I_{9/2}$跃迁的峰值也在2.5μm左右，当然更匹配。

8.4.3.2 稀土掺杂玻璃中的无辐射过程

估算某一跃迁产生激光可能性的另一重要参数是量子效率$\eta$：

$$\eta=W_R/(W_R+W_{MP}+W_{ET}) \tag{8-2}$$

式中$W_R$是辐射几率，$W_{MP}$和$W_{ET}$分别是多声子发射和能量传递几率。后面二项是一种无辐射过程，应尽可能地小，以使量子效率等于或接近于1。

•p. 479•

多声子发射几率按下式呈指数变化：

$$W_{MP}=Ce^{-a\Delta E} \tag{8-3}$$

其中$C$和$a$对于一定的基质是一常数，$\Delta E$是发射能级和下一能级的能量间距。图8-14中给出了$W_{MP}$随$\Delta E$变化的关系，其中基质玻璃分别为$ZrF_4$基玻璃(Adam和Sibley，1985；Tanimura等，1984；Shinn等，1983)，$BeF_2$基玻璃(Layne和Weber，1977)，和各种氧化物玻璃(Yeb等，1987；Layne等，1977，Reisfeld和Eyal，1985)。就量子效率而言，氟锆酸盐玻璃的优越性是很明显的。与其它玻璃相比，它的声子发射几率要小1—4个数量级。因此在重金属氟化物玻璃中激活离子的荧光强度更强，产生荧光跃迁的能级数目也更多。

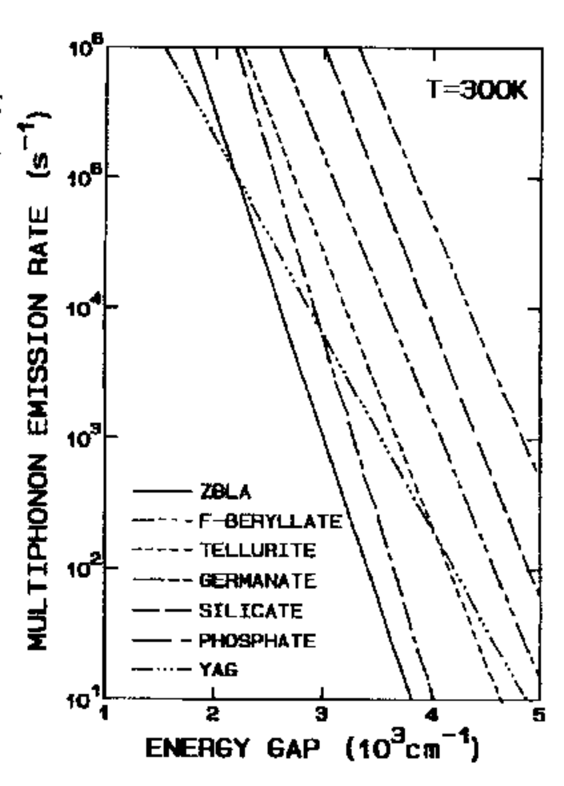



图8-14 稀土掺杂的不同基质玻璃中的多声子发射几率，即通过声子弛豫的热损耗。为了便于比较，也给出了YAG晶体的多声子弛豫几率

上述特性是直接与基质的振动基模相联系的。在氟锆酸盐玻璃中，声子能量很低，为500$cm^{-1}$，面硅酸盐玻璃中为1000$cm^{-1}$。所以对于某一给定的能级间距，就需要数目更多的声子参与，使无辐射跃迁几率降低。在图8-14中也给出了YAG晶体的$W_{MP}=f$

($\Delta E$)曲线(Krupke,1974)。值得注意的是在能量间距为2500—5000cm$^{-1}$时,其 $W_{MP}$比 $ZrF_4$基玻璃更低。

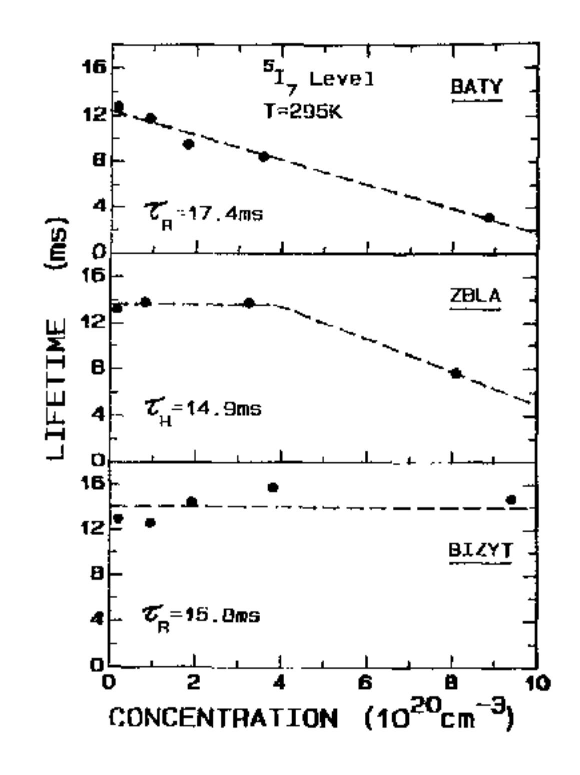



图8-15 在三种不同的氟化物玻璃基体中 $Ho^{3+}$ $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$发光的荧光寿命与浓度的关系。BATY 为 $AlF_3$基玻璃,ZBLA 为 $ZrF_4$基玻璃,BIZYT 是以 $InF_3$为主要组成的玻璃

·p. 480·

相同离子之间的能量传递会导致一个众所周知的现象:荧光猝灭。当离子间的相互作用不能忽略时,就会发生这一现象,通常这时稀土离子的浓度为1%mol。但 $Ho^{3+}$波长为2$\mu$m 的$^5I_7 \rightarrow ^5I_8$发射的情况就很特殊(Adam 等,1987),在不同重金属氟化物玻璃中寿命与浓度的关系如图8-15所示。图8-15的测定表明,在 BIZYT 玻璃中的能量转移要比在 ZBLA 玻璃中的小;在 ZBLA 玻璃中的能量转移要比 BATY 玻璃中的小。这是由 $Al^{3+}$离子对 $Ho^{3+}$格位的微扰作用所产生的。从图中需指出的是,掺 $Ho^{3+}$的 BIZYT 玻璃在浓度5mol%以下未观察到浓度猝灭。使得这种玻璃成为一种很有希望的红外发光材料(Adam 等,1988a)。

### 8.4.3.3 多元掺杂的氟化物玻璃

通常,同种离子之间的能量转移是有害的,然而不同离子之间的能量转移却非常有用,它可以提高某一给定光学系统的泵浦效率。稀土-稀土和过渡金属-稀土系统中稀土离子的敏化发光已有研究。能量转移效率直接依赖于敏化剂的发射能力和激活离子的吸收能力。从这点来看,对3d 离子发射特性的了解是很重要的,特别是对 $Mn^{2+}$(Feuerhelm 等,1984;Suzuki 等,1979;Le Gall,1988;Jorgensen 等,1986)和 $Cr^{3+}$离子(Le Gall,1988)已进行了大量的研究。在氟化物玻璃中 $Mn^{2+}$离子的$^4T_{1g} \rightarrow ^6A_{1g}$跃迁在室温下就可以观察到,使它有可能在室温下产生敏化作用。其峰值波长对浓度很敏感(Le Gall,1988;Jorgensen 等,1986)。高浓度会改变离子的平均局部对称性,使峰产生红移。Jorensen 等人(1986)认为 $Mn^{2+}$离子主要处于近似的八面体格位中,但也有不可忽视的部分是处于7配位,甚至6配位(非八面体)的格位。例如,在 BIZYT 玻璃中,当 $Mn^{2+}$的浓度为2mol%时,$^4T_{1g} \rightarrow ^6A_{1g}$跃迁的峰值波长为568nm,而当 $Mn^{2+}$为5%时,峰值波长为602nm。根据这些数据可知,$Mn^{2+}$适合于敏化 $Nd^{3+}$离子的$^4F_{3/2}$能级的发射。人们已经研究了 PZG 玻璃(Reisfeld 等,1986d),BIZYT 玻璃(Le Gall,1988)和 ZBLA 玻璃(Jorgensen 等,1986)中的 $Mn^{2+} \rightarrow Nd^{3+}$的能量转移过程。在 PZG 玻璃中,当 $MnF_2$和 $NdF_3$分别为24mol%和2mol%时,能量转移的效率高达0.94。$Mn^{2+}$对 $Tm^{3+}$离子的能量转移在这种玻璃中也已观察到,其效率高达0.95(Eyal 等,1987b)。

·p. 481·

与 $Mn^{2+}$ 相反，$Cr^{3+}$ 离子在室温下没有辐射跃迁，因为当 $^4T_4$ 能级被激发时，相应的振动能级在室温下也被热致充满。

与第一激发态位于可见光区的 $Cr^{3+}$ 和 $Mn^{2+}$ 离子相比，稀土-稀土系统更令人感兴趣，因为它们允许红外发光能级直接敏化。出于不同的目的，人们已经对 $Ho^{3+}$，$Er^{3+}$，$Tm^{3+}$ 和 $Yb^{3+}$ 离子间的组合进行了研究（Eyal 等，1987a；Yeh 等，1989；Adam 等，1987；Rubin 等，1987；Moine 等，1988）。对 $Nd^{3+} \to Yb^{3+}$ 的能量转移也进行了研究（Eyal 等，1986）。如前所述，人们对 $Ho^{3+}$ 在2μm的 $^5I_7 \to {^5I_8}$ 跃迁相当感兴趣。在重金属氟化物玻璃中，$Ho^{3+}$ 的有效敏化可以通过选用适当浓度的 $Er^{3+}$ 或 $Yb^{3+}$ 离子来得到。Yeh 等人最近报道了在 BIZYT 玻璃中 $Er^{3+}$ 和 $Tm^{3+}$ 之间的能量交换，$Tm^{3+}$ 离子充当了 $Er^{3+}$ 离子 $^4S_{3/2} \to {^4I_{15/2}}$ 绿光跃迁的猝灭中心。令人遗憾的是，有可能增强 $Er^{3+}$ 在2.8μm $^4I_{11/2} \to {^4I_{13/2}}$ 跃迁的、从 $Tm^{3+}$ 离子 $^3H_4$ 能级到 $Er^{3+}$ 离子 $^4I_{9/2}$ 能级的能量转移并没有被观察到。

#### 8.4.3.4 氟化物玻璃中的上转换或光子累加

把红外光转变成可见光的技术很受人们的关注，它可应用于红外探测器和改善可见光源。室温下重金属氟化物玻璃中双光子的上转换已被演示，如 $Yb^{3+}$—$Er^{3+}$（Yeh 等，1987；Quimby 等，1987；Quimby，1988；Okada 等，1988），$Yb^{3+}$—$Tm^{3+}$（Yeh 等，1988；Yeh 等，1989）和 $Er^{3+}$—$Tm^{3+}$（Yeh 等）系统，及单独 $Er^{3+}$ 离子（Yeh 等，Okada 等，1988；Quimby，1989）。Quimby 等人（1987）研究了掺 $Yb^{3+}$—$Er^{3+}$ 的 $ThF_4$—$ZnF_2$—$LuF_3$ 系统氟化物玻璃中红外光（1.0μm）转变成绿光（0.55μm）的上转换效率，得到的一个非常重要的结果是其上转换的效率为 $1\times10^{-3}$，这与晶体材料如 $CaF_2$ 中的上转换效率（$2.1\times10^{-3}$）处于同一数量级，比硅酸盐玻璃中（$2\times10^{-7}$）和磷酸盐玻璃中（$6\times10^{-8}$）高4个数量级。重金属氟化物玻璃表现出非常好的综合性能：既保持了晶体中好的光学效率，又具有玻璃易于制备，并可制备出用于纤维光学系统的块状玻璃。

### 8.4.4 氟化物玻璃中稀土光谱的意义

#### 8.4.4.1 杂质的荧光分析

对激光器应用来说，稀土离子和过渡金属离子的光学性质是很令人感兴趣的，但对超低损耗光纤通信来说，这些元素是不希望存在的。通过荧光测定可以成功地分析3d 离子和稀土离子（Miniscalco 和 Thompson，1986；Freitas，1987）。特别是稀土离子，跃迁的振子强度小，吸收光谱很复杂，用荧光分析是一种有效的方法。例如 Ohishi 等人（1986）用这种方法鉴定出氟锆酸盐玻璃光纤中 $Pr^{3+}$ 杂质的浓度为25pph，Freitas 等人（1988）在同样的条件下鉴定出 $Nd^{3+}$ 的浓度为40ppb。

·p. 482·

#### 8.4.4.2 晶化和结构研究

诸如 $Cr^{3+}$，$Pr^{3+}$，$Nd^{3+}$ 和 $Er^{3+}$ 离子的局部荧光探测，是研究晶化和结构的一种有效技术。Miniscalco 等人（1985）研究了在氟锆玻璃中 $Cr^{3+}$ 离子发光与热处理的关系。他们在晶

化样品中发现了两种晶相：在375℃热处理样品中存在着β-$BaZrF_6$，而在高温(426℃)处理的样品中存在着α-$BaZrF_6$。

通过研究$Pr^{3+}$的$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$跃迁，Ferrari 等人(1988)发现了氟锆玻璃在高于$T_g$温度时存在两种微晶相。表明在这种玻璃中$Pr^{3+}$离子分布于两种主要的格位中。这一发现证实了用荧光线变窄(F.L.N)方法研究$Eu^{3+}$掺杂氟锆酸盐玻璃所得到的结果(Adam 等，1987a)。对从$^5D_0$单元能级跃迁的荧光线变窄的研究可清楚地得出跃迁来自于两种不同类型的格位。与从晶体$EuF_3$(CN=9)和$EuZrF_7$(CN=8)得到的光谱数据比较后表明：玻璃中这两种格位似乎可从$EuZrF_7$中8配位稀土格位演化而来。即使$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$是禁戒跃迁($J=0 \rightarrow J'=0$)，在一些玻璃中仍可在17300$cm^{-1}$附近观察到。它的一元结构(跃迁能级和终态能级都是单一态)使得这一跃迁在结构研究中非常有用。荧光线变窄实验再次表明 ZBLA 中的$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$的均匀线宽要比硅酸盐玻璃中小(Durville 等，1985)。这直接与相应的结构相联系的，它表明氟化物玻璃中化学键弱，原子间的距离远，使得电子与基质相互作用很小。

人们对氟化铍玻璃的结构进行了大量的研究(Brecher 等，1987；Brecher 和 Reibery，1980；Weber 和 Brawer，1982)。与氟锆酸盐玻璃相似，它们具有比氧化物玻璃中窄的吸收和发射谱线，这表明了在氟化铍玻璃中不等价格位的类型较少。不同的是，稀土离子在氟化铍玻璃中占据9配位的格位。

#### 8.4.4.3 光学测温

稀土离子发射和吸收光谱的热效应是一种众所周知的现象，在重金属氟化物玻璃中已有广泛的研究报道(Adam 和 Sibley，1985；Shinn 等，1983；Guery，1988)。Ohishi 和 Tabuhashi(1986)研究了$Eu^{3+}$的($^7F_0$,$^7F_1$)$\rightarrow ^7F_6$吸收跃迁的演变过程，发现在4K 时只有$^7F_0 \rightarrow ^7F_6$跃迁发生。当温度升高时，由于$^7F_1$能级产生服从玻耳兹曼分布定律的热集居，使$^7F_1 \rightarrow ^7F_6$跃迁也随之明显。这两个跃迁的强度之比直接与温度相联系。通过改变稀土离子的浓度或光程长度可调节测量精度。用上述系统，在77—100K 温度之间的测量精度可达0.5K。

#### 8.4.4.4 激光器和光纤激光器

·p.483·

前面绝大多数研究的目的是评价各种稀土离子掺杂重金属氟化物玻璃激光器的可能性(Reisfeld 等，1986b)。在多模氟锆酸盐玻璃光纤中，已有效获得的红外激光跃迁有：$Nd^{3+}$的1.05μm 和1.3μm 发射(Brierley 和 France，1987；Brierley 和 Millar，1988)，$Ho^{3+}$的1.38μm 和2.08μm 的发射(Brierley 等，1988)，$Er^{3+}$的2.71μm 和1.00μm 的发射(Allain 等，1988)。这些结果表明了氟锆酸盐光纤激光器的可行性。Brierley 和 France(1987)以及 Brierley 等(1988)早就认为的$Nd^{3+}$掺杂激光器的阈值应比 Allain 等(1988)的结果更低，毫无疑问这一领域的工艺需进一步改善。例如，使稀土离子的浓度最优化，减小光纤的芯径使其具有单模光纤的优良光学性质。在$Er^{3+}$掺杂的块状重金属氟化物玻璃中也获得了2.78μm 的激光输出(Pollack 等，1988)。研究表明，块状激光器对玻璃光学质量的要求比光纤激光器更高，更严格。

## 8.5 碲卤化物玻璃(TeX 玻璃):一种新型低损耗红外光纤材料

### 8.5.1 光学特性

如前所述,TeX 玻璃的多声子吸收边位于20μm,带隙的吸收始于1μm。考虑到光损耗这两个基本的本征因素,可以得出 TeX 玻璃的低损耗区位于8—12μm,如图8-16所示。图中的 V 型曲线对应于 $Te_4Se_3Br_3$玻璃,这种玻璃抗失透,耐潮气和水腐蚀的能力也都很强。它的最低损耗波长位于11μm 附近,约为10dB/km。这类玻璃是惟一在8—12μm 大气窗口和 $CO_2$激光器的输出波长10.6μm 具有高透明度的一种稳定玻璃。

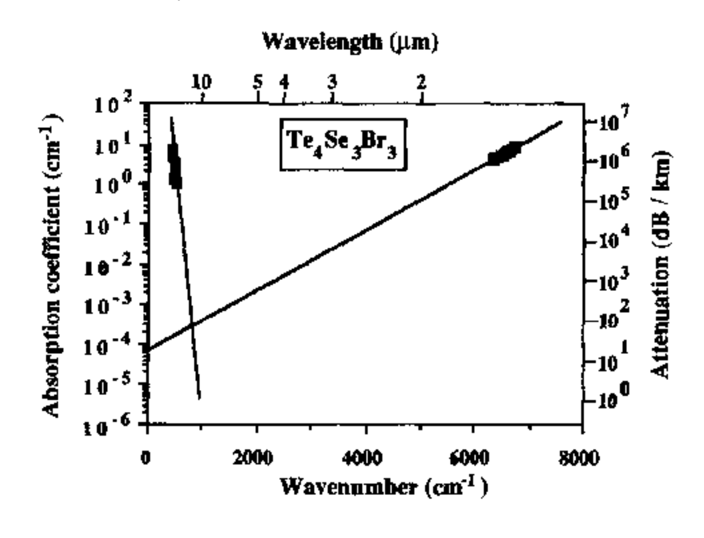



图8-16 $Te_4Se_3Br_3$碲卤玻璃的低损耗光区

### 8.5.2 工作在3—14μm 的光纤

·p.484·

无包层的碲卤化物玻璃光纤可以用玻璃棒或坩埚法很容易地得到(Lucas 等,1989)。拉丝温度随玻璃组成而异,约为130℃。光纤的直径一般为100—300μm。

图8-17给出了组成为 $Te_3Se_4I_3$光纤的光损耗曲线。损耗谱表明低损耗区,如预期的那样位于8—12μm,而且损耗主要是由光纤中缺陷产生的、与波长无关的散射损耗。光纤中的气泡和直径的波动是损耗的主要原因,这可解释预期值与实测数据间的差别。

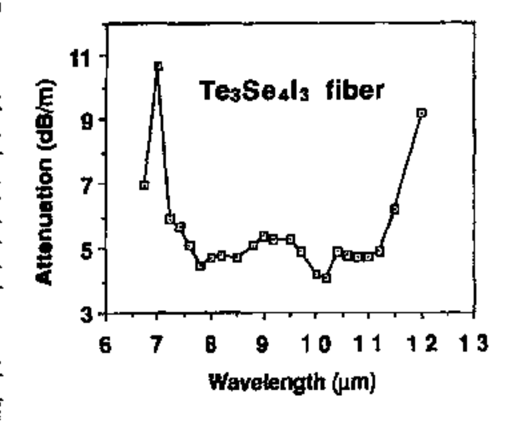



图8-17 碲卤玻璃光纤的透射光谱

由于其它氯化物、溴化物和碘化物玻璃极易水解,所以它们都不可能拉制成光纤。而碲卤化物玻璃是惟一可拉制成光纤的重卤化物玻璃材料。这是一种很有希望的新型波导材料,它可

以把 $CO_2$激光传输到目标进行外科手术和如切割、焊接和表面处理等工业应用。

## 8.6 卤化物玻璃的化学稳定性和抗失透能力

出于工艺上的兴趣，人们只对重金属氟化物玻璃被潮气或其它化学试剂侵蚀的趋势进行了深入的研究。并为了解这类奇异玻璃的失透机理也进行了专门的研究。

### 8.6.1 化学稳定性

首先必需指出，除 TeX 玻璃外，所有氯化物玻璃、溴化物玻璃和碘化物玻璃都会被潮气强烈地侵蚀，玻璃的潮解性限制了它们作为光学材料的意义。

氟化物玻璃对诸如 $F_2$,HF 和 $UF_6$腐蚀性气体的抗蚀能力极强。考虑到它们的透光性和好的抗蚀性，它们是盛装这些腐蚀性试剂的光化学反应器的理想材料。

这些材料不吸潮，可保持在通常的实验室环境下而不产生任何表面侵蚀。然面水分子可以与氟化物玻璃反应，侵蚀的机理与温度有关，还与水是液态还是蒸气有关。

·p. 485·

当把一块玻璃浸入水中时，其侵蚀动力学取决于 pH 值；在酸性环境中，$H^+$离子与玻璃中的 $F^-$离子很快地反应，形成 HF，而 $OH^-$离子则占据玻璃结构中 $F^-$离子的位置，同时，如 $Ba^{2+}$，$Na^+$等网络变性剂阳离子扩散到溶液中。Simmons 等人(1986)认为，侵蚀的总机理是随着 $Li^+$，$Na^{2+}$，$Al^{3+}$等离子的很快迁移到溶液中，导致玻璃基体的溶解。这表明了在非碱性溶液中 $ZrF_4$玻璃的化学稳定性与最差的硅酸盐玻璃相类似。这种化学变性的直接后果是在玻璃的侵蚀表面产生失透，在表面析晶并形成不透明膜。在碱性溶液中，玻璃的抗蚀性较高，某些组成的玻璃在这种条件下可放置几星期而没有明显的侵蚀。

水气对玻璃的侵蚀机理与上述很不一样(Loehr 等，1987)，随组成的不同，侵蚀通常开始于玻璃的转变温度以下，约300℃附近。侵蚀的机理可以用下式说明：

$$MF_x(\text{玻璃})+yH_2O(\text{气})\rightarrow MF_{x-y}OH_y(\text{玻璃})+yHF(\text{气}) \quad (8\text{-}4)$$

温度升高时，侵蚀变得很明显。当在通常的环境条件下处理氟化物玻璃熔体时，这反应形成白色烟雾，故可用肉眼观察到这一侵蚀现象。其结果是使玻璃中在2.9μm 存在很强的 OH 吸收峰，并有可能形成作为成核剂的氧化物，如下式所示：

$$2OH^-\rightarrow O^{2-}+H_2O\uparrow \quad (8\text{-}5)$$

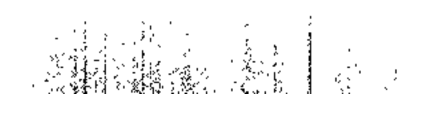
这种先羟化，然后形成氧化物侵蚀现象的实际影响是有可能产生表面成核和晶化。因此高质量光学玻璃的制备应在干燥的手套箱中进行。

### 8.6.2 氟化物玻璃的失透

正如 Moynihan 和他的同事们(Moynihan，1987；Chrichton 等，1987)所指出：在研制重金属氟化物玻璃中遇到的一个主要问题是玻璃在高于玻璃转变温度时的失透倾向。因此在熔体的冷却过程中，冷却速度必须要大于临界冷却速度以避免玻璃成核(Esnault-Grosdemouge 等，1985)和晶子长大(Bonsal 等，1985)。

氟化物玻璃独特的热学性质主要是借助于玻璃的黏度温度特性来进行描述的，如图8-18所示。从图中可清楚地看出，在熔体高温黏度数据(Hu 和 Mackenzie，1983)和 $T_g$ 以上





的高黏度带之间存在一个很大的数据空白，这一现象部分是由于熔体的析晶倾向，因为当温度低于液相线很多时，其黏度还只有几 dPa，离子有较大的迁移率使其成核和晶化。

·p. 486·

图8-18比较了两种工艺成熟玻璃的黏度：1）阳离子组成为 $Zr_{55}Ba_{35}La_6Al_4$ 的 ZBLA 玻璃，和2）阳离子组成为 $Zr_{35}Ba_{17}La_6Al_4Na_{18}$ 的 ZBLAN 玻璃。第二种玻璃的抗失透本领更强，是用于拉制光纤的最好玻璃之一。其更稳定原因被解释由两种晶体形式间的竞争而产生的晶化的内扩散壁垒。事实上，人们已注意到了用 $Na^+$ 部分取代变性剂 $Ba^{2+}$ 就会在晶化过程中发生形成氟锆酸钠或氟锆酸钡晶体间的竞争，其结果抑制了失透现象。

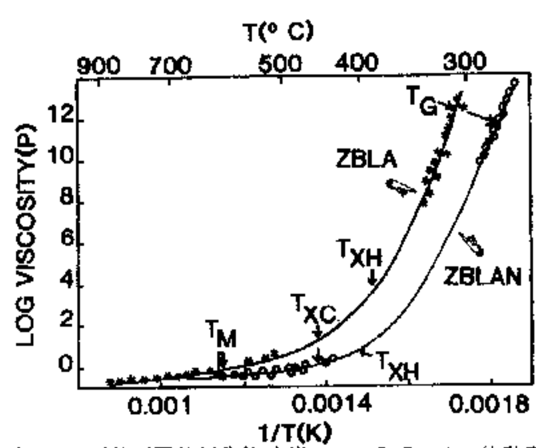



图8-18 两种不同的氟化物玻璃 ZBLA 和 ZBLAN 的黏度-温度曲线。图的中部缺乏实验数据是因为玻璃析晶

这一观察结果可看作所谓的"干扰原则"的一个实例。而寻找抗析晶性能更好的氟化物玻璃组成的一条途径可能是向熔体中引入一种可以阻碍形成第一晶相的外加组分。

## 8.7 氟化物玻璃的制备和某些物理性质

氟化物玻璃的重要性主要与其无源和有源光学性质有关，在这两方面都要求材料具有优良的光学质量。所以玻璃的制备方法是一个关键性的因素，特别是当要获得超纯玻璃时。然而，这种要求对玻璃的某些物理性质，如电学和磁学性质的研究并不重要。

### 8.7.1 氟化物玻璃的制备

制备氟化物玻璃的传统方法是在惰性气氛下用玻璃态石墨坩埚、金坩埚或铂坩埚熔化氟化物原料。重金属氟化物玻璃的液相温度为550—650℃，但必须把原料加热到800—950℃才能得到均匀的熔体。

制备熔体的另一种传统方法是使用 $NH_4HF_2$ 的氟化铵法，$NH_4HF_2$ 能把氧化物很容易地转变为氟化物。这一置换反应发生在300—400℃下，需要加入过量的 $NH_4HF_2$，以便将氧化物完全氟化成金属氟化物的铵盐，这些铵盐加热到800℃时分解。这样的处理也除去了过剩的 $NH_4HF_2$，然后将形成的玻璃熔体浇注到预热的黄铜模中，并在接近 $T_g$ 温度下退火。

如上所述，研制高质量光学元件或光纤取决于能否制得高纯的材料，材料中必须避免过渡金属离子、稀土离子以及如 $OH^-$，$SO_4^{2-}$，$PO_4^{3+}$ 等阴离子基团的存在，这些离子在氟化物玻璃的光学窗口会产生吸收。

对易于挥发的氟化物如 $ZrF_4$ 进行升华和溶剂萃取是提纯氟化物原料的最常用的方法，这些方法可以除去极为有害的阳离子如 $Fe^{2+}$，$Cu^{2+}$，$Co^{2+}$，$Ni^{2+}$，$Nd^{3+}$，$Ce^{3+}$ 和 $Pr^{3+}$。必

须提及的是上述杂质即使是含有1ppm，在玻璃中也可产生10—100dB/km 的附加吸收。所以要得到超透光性的玻璃，其杂质的允许含量为 ppb 量级。

·p. 487·

用化学气相沉积法提纯也是分离过渡金属离子的一个方法。例如，$ZrCl_4$和 $ZrBr_4$的蒸气压比相应的过渡金属要高好几个数量级。将它们的气体通过氟化剂后就可以转变为 $ZrF_4$，这是一种制备超纯原料的好方法(Folweiller 和 Guenther，1985)。

氟化物材料中的常见杂质为 $OH^-$，它是由水解产生，同时也伴随有 HF 生成。它在光学窗口的中部会产生很大的吸收带。为了降低它的含量，Robinson(1985)开发了一种反应气氛法(RAP)技术。在熔体上使用诸如 $CCl_4$，$SF_6$，$NF_3$或 $CS_2$气氛保护，使 $OH^-$和 $O^{2-}$ 杂质被 $Cl^-$和 $S^{2-}$等离子所取代。$NF_3$气氛可以在熔体上保持氧化性环境，使铁杂质保持在红外无吸收的三价态 $Fe^{3+}$。

必须指出，氟化物玻璃中 $O^{2-}$杂质会产生两种影响：一种是它产生了 M—O 键振动模，在多声子区域内产生峰肩，使多声子吸收机理发生改变；此外，随杂质污染程度的不同。$O^{2-}$会促使具有很高晶格能的 $ZrO_2$微晶颗粒的形成，即使它的粒径仅有0.2$\mu$m，也会对玻璃中瑞利散射因子产生很坏的影响(Takahashi，1987)。采用 RAP 技术对降低玻璃中氧的含量很有效，特别是对于降低长距离无中继通信光纤的散射损耗特别有用。

### 8.7.2 氟化物玻璃的磁学性质

氟化物玻璃组成的变化范围大，不同类别的3d 或4f 磁性离子可容纳其中，原子浓度高，这为研究非晶态无序材料的磁学性质提供了一个极好的机会。Dupas 和其同事(Dupas 等，1981)对各种组成氟化物玻璃的磁学性质进行了大量的研究，这些玻璃中含有很高浓度的稀土离子或如铁等的3d 过渡金属离子或两类离子的组合。作为一个例子，我们选取属于3d 过渡金属 $PbF_2$—$MnF_2$—$FeF_3$系统中的 $PbMnFeF_7$玻璃和属于稀土系统、组成为 $20BaF_2 30HoF_3 45ZnF_2$的玻璃。通常许多磁性玻璃抗失透能力很差，需要通过淬冷才能获得。

掺杂氟化物玻璃的磁化率在很宽的温度范围内都服从 Curie-Weiss 定律。这类系统的 Curie-Weiss 温度很低($Q$ 约100K)，是反铁磁相互作用的证据。

低温下交流磁化率的温变曲线上会出现歧点，它表示自旋玻璃有序化的起始点。$PbFeMnF_7$玻璃中含有大量的$3d^5$阳离子 $Fe^{3+}$和 $Mn^{2+}$，它的自旋冻结温度为 $T_f \cong 10K$，这与含 $Ho^{3+}$的玻璃的自旋冻结温度 $T_f \cong 1K$ 相比已经是相当高的了。

对这类磁性玻璃已进行了大量的研究，以了解金属替代物对玻璃性质的影响，并搞清这种绝缘材料中自旋玻璃相互作用的本质(参见第6章)。

·p. 488·

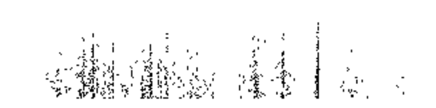
### 8.7.3 氟化物玻璃的电学性质

对氟化物玻璃电学性质的研究开始于 Ravaine(1985)。他们总结了这种新型玻璃材料电学性能，其主要特征为：

(a)如人们所料，由于氟离子的电负性极强，氟化物玻璃的电导性极差；

(b)对许多不同组成样品的测量可以得出，200℃时其电导率约为$10^{-6}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$；





(c)电导机理只由 $F^-$ 的迁移率所决定，这使其具有固体电解质的性质，它们可以用作含有 $F_2$ 的固体电池或一个电极的派生物；

(d)活化能与组成的关系非常密切，其值在 $E=0.66-0.89$eV 之间。

Kawamoto 和 Nohara(1985)证实了上面的结论，Inoue 和 Yasui(1987)从分子动力学模拟提出了一个电导机理，即电导的决定性因素是非桥氟离子的迁移。氟的迁移性可以从玻璃中 $ZrF_n$ 多面体($n=6,7,8$)的多元性得到解释，这在结构一节中讨论过。这种情况也可同电子型半导体的混合价效应相比较(参见第7章)。

图8-19给出了几种晶态和玻璃态氟化物的电导率-温度曲线。从图可见，所有组成的氟化物玻璃的电导率位于同一数量级，大约在最好的氟导体如 $PbSnF_4$ 和差的氟导体如 $CaF_2$ 之间。

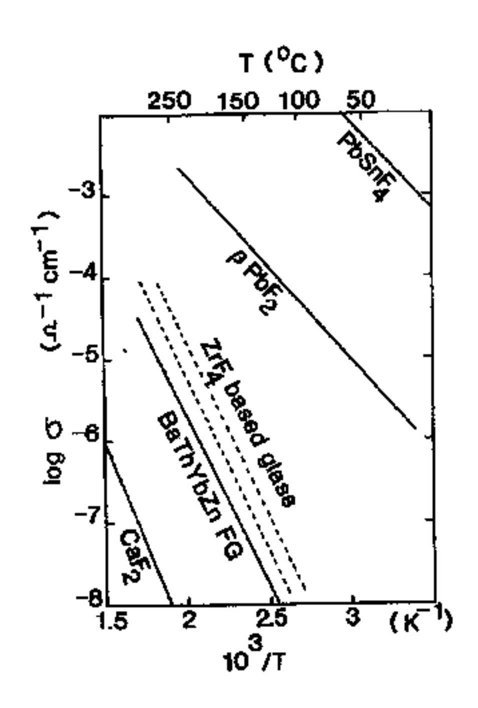



图8-19 $ZrF_4$ 基和无铅 BTYZ 玻璃中阴离子 $F^-$ 的电导与温度的关系。并给出了最好的 $F^-$ 离子导体 $PbSnF_4$ 电导-温度曲线以作比较

# 8.8 参 考 文 献


Adam, J. L., Poulain, M. (1983), in: *IInd Int. Symp. Halide Glasses*. Troy, paper 37.

Adam, J. L., Sibley, W. A. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 76*, 267.

Adam, J. L., Ponçon, V., Lucas, J., Boulon, G. (1987 a), *J. Non-Cryst. Solids 91*, 191.

Adam, J. L., Guéry, C., Lucas, J., Rubin, J., Moine, B., Boulon, G. (1987 b), *Mater. Science Forum 19–20*, 573.

Adam, J. L., Guéry, C., Lucas, J. (1988 a), *Mater. Science Forum 32–33*, 517.

Adam, J. L., Docq, A. D., Lucas, J. (1988 b), *J. Solid State Chem. 75*, 403.

Aliaga, N., Fonteneau, G., Lucas, J. (1978), *Ann. Chim. Sci. Mat. 3*, 58.

Allain, J. Y., Monnerie, M., Poignant, H. (1988), *Electron Lett. 25*, 28.

Almeida, R. M. (1987), in: *Proc. NATO Workshop, NATO ASI Series E: Appl. Science, #123*. Martinus Science Publishers.

Alonso, P. J., Orera, V. M., Cases, R., Alcala, R., Rodriguez, V. D. (1988), *J. Lumin. 39*, 275.

Angell, C. A., Ziegler, D. C. (1981), *Mat. Res. Bull. 16*, 279.

Angell, C. A., Liu, C., Sundar, H. G. K. (1985), *Mater. Science Forum 5*, 189.

Baldwin, C. M. (1979), PhD Thesis, U. Cal. (Los Angeles).

Baldwin, C. M., Almeida, R. M., Mackenzie, J. D. (1981), *J. Non-Cryst. Salids 43*, 309.

Bansal, N. P., Doremus, R. H., Moynihan, C. T., Bruce, A. J. (1985), *Mater. Science Forum 5*, 211.

Bendow, B., Brown, R. N., Drexhage, M. G., Loretz, T. J., Kirk, R. L. (1981 a), *Appl. Opt. 20*, 3688.

Bendow, B., Drexhage, M. G., Lipson, H. G. (1981 b), *J. Appl. Phys. 52*, 1460.

Bendow, B., Banerjee, P. K., Drexhage, M. G., Goltmann, J., Mitra, S. S., Moynihan, C. T. (1983 a), *J. Amer. Ceram. Soc. 65*, II–33.

Bendow, B., Banerjee, P. K., Drexhage, M. G., El Bayoumi, G., Mitra, S. S., Moynihan, C. T., Gavin, D., Fonteneau, G., Lucas, J., Poulain, M. (1983 b), *J. Amer. Ceram. Soc. 66*, II–35.

Blanzat, B., Boehm, L., Jorgensen, C. K., Reisfeld, R., Spector, N. (1980), *J. Solid State Chem. 32*, 185.

Bouaggad, A., Fonteneau, G., Lucas, J. (1987), *Mat. Res. Bull. 22*, 685.

Brecher, C., Riseberg, L. A. (1980), *Phys. Rev. B 21*, 2607.

Brecher, C., Riseberg, L. A., Weber, M. J. (1978), *Phys. Rev. B 18*, 5799.

Brierley, M. C., France, P. W. (1987), *Electron. Lett. 23*, 815.

Brierley, M. C., Millar, C. A. (1988), *Electron. Lett. 24*, 438.

Brierley, M. C., France, P. W., Millar, C. A. (1988), *Electron. Lett. 24*, 439.

Brown, R. N., Hutta, J. (1985), *Appl. Opt. 24*, 4500.

Brown, R. N., Suscavage, M. J. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 89*, 282.

Brown, R. N., Bendow, B., Drexhage, M. G., Moynihan, C. T. (1982), *Appl. Opt. 21*, 361.

Chung, K. H., Moynihan, C. T., Robinson, M., Ma, D. S. (1987), *Mater. Science Forum 19–20*, 615.

Cooper, E. I., Angell, C. A. (1983), *J. Non-Cryst. Solids 56*, 75.

Chrichton S. N., Mossadegh, R., Moynihan, C. T., Gupta, P. K., Drexhage, M. G. (1987), *Mater. Science Forum 19–20*, 327.

Day, C. R., France, P. W., Carter, S. F., Moore, M. W., Williams, J. R. (1987), *SPIE 799*, 94.

Drexhage, M. G. (1985), in: *Treatise on Material Sciences and Technology*, Vol. 26; Tomazawa and Doremus (Eds.). Academic Press: pp. 151.

Drexhage, M. G., Moynihan, C. T., Robinson, M. (1987), in: *Mater. Science Forum 19–20*, IVth International Symposium on Halide Glasses. Monterey (USA).

Dupas, C., Renard, J. P., Velu, E., Jacoboni, C., Fonteneau, G., Lucas, J. (1981), *Physica 108 B*, 1291.

Durville, F., Dixon, G. S., Powel, R. C. (1987), *J. Lumin. 36*, 221.

Esnault, M. A., Lucas, J., Babonneau, F., Livage, J. (1986), *Mat. Res. Bull. 21*, 201.

Esnault-Grosdemouge, M. A., Matecki, M., Poulain, M. (1985), *Mater. Science Forum 5*, 241.

Eyal, M., Greenberg, E., Reisberg, R., Spector, N. (1985), *Chem. Phys. Lett. 17*, 108.

Eyal, M., Reisfeld, R., Jorgensen, C. K., Jacoboni, C. (1986), *Chem. Phys. Lett. 129*, 550.

Eyal, M., Reisfeld, R., Jorgensen, C. K., Bendow, B. (1987 a), *Chem. Phys. Lett. 139*, 395.

Eyal, M., Reisfeld, R., Schiller, A., Jacoboni, C., Jorgensen, C. K. (1987 b), *Chem. Phys. Lett. 140*, 595.

Feuerheim, L. N., Sibley, S. M., Sibley, W. A. (1984), *J. Solid State Chem. 54*, 164.

Folweiller, R. C., Guenther, D. E. (1985), *Mater. Science Forum 5*, 43.

Fonteneau, G., Aliaga, N., Corre, O., Lucas, J. (1978), *Rev. Chim. Min. 15*, 537.

Fonteneau, G., Bouaggad, A., Lucas, J. (1987), *Mater. Science Forum 19–20*, 41.

France, P. W., Carter, S. F., Parker, J. M. (1986), *Phys. Chem. Glasses 27*, 32.

France, P. W., Carter, S. F., Moore, M. W., Day, C. R. (1987), *Br. Telecom. Technol. #2*.

Freitas, J. A., Strom, U., Busse, L., Aggarwal, I. D. (1987), *Mater. Lett. 5*, 235.

Freitas, J. A., Strom, U., Fisher, C. F., Ginther, R. G. (1988), *Mater. Science Forum 32–33*, 537.

Ferrari, M., Duval, E., Boyrivent, A., Bounkeuter, A., Adam, J. L. (1988), *J. Non-Cryst. Solids 99*, 210.

Goodman, C. H. L. (1978), *J. Sol. State. Eletr. Dev. 2*, 129.

Guéry, C. (1988), Thèse, Université de Rennes I,

France.
Guéry, C., Adam, J. L., Lucas, J. (1988), *J. Lumin. 42*, 181.
Hattori, H., Sakagouchi, S., Kanamori, T., Terunuma, Y. (1987), *Appl. Opt. 26*, 2683.
Hu, H., Mackenzie, J. D. (1982), *J. Non-Cryst. Solids 74*, 411.
Hu, H., Mackenzie, J. D. (1983), *J. Non-Cryst. Solids 54*, 241.
Hu, H., Ma, F., Mackenzie, J. D. (1983), *J. Non-Cryst. Solids 55*, 169.
Inoue, H., Yasui, I. (1987), *Mater. Science Forum 19–20*, 161.
Jacoboni, C., Le Bail, A., De Pape, R. (1983), *Glass Technol. 24*, 164.
Jeunehomme, L., Poignant, H., Monnerie, M. (1981), *Electron. Lett. 17*, 809.
Jorgensen, C. K., Jacoboni, C., De Pape, R. (1982), *J. Solid State Chem. 41*, 253.
Jorgensen, C. K., Reisfeld, R., Eyal, M. (1986), *J. Less Common Met. 126*, 181.
Judd, B. R. (1962), *Phys. Rev. 127*, 750.
Kadono, K., Nakamichi, H., Nogami, M. (1987), *Mater. Science Forum 19–20*, 63.
Kanamori, T. (1987), *Mater. Science Forum 19–20*, 363.
Kawamoto, Y., Nohara, I. (1985), *Mater. Science Forum 6*, 767.
Kniep, R., Mootz, D., Rabeneau, A. (1973), *Ang. Chem. Intern. 12*, 499.
Krupke, W. F. (1974), *IEEE*, Albuquerque, pp. 17–33.
Layne, C. B., Weber, M. J. (1977), *Phys. Rev. B 16*, 3259.
Layne, C. B., Lowdermilk, W. H., Weber, M. J. (1977), *Phys. Rev. B 16*, 10.
LeGall, P. (1988), Thèse, Université de Rennes I, France.
Lines, M. E. (1986), *Ann. Rev. Mater. Sci. 16*, 113.
Lu, G., Fischer, C., Bradley, J. P. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 94*, 45.
Lucas, J. (1986), in: *1st Int. Workshop on N.C.S. in Current Topics on Non-Crystalline Solids*. World Scientific Publishing, p. 141.
Lucas, J. (1987), in: *NATO ASI, Series, E, #123*. Martinus Nijhoff Publishers, pp. 321–330.
Lucas, J., Moynihan, C. T. (1985), in: *Mater. Science Forum 5–6: IIIrd Internation. Symposium on Halide Glasses*. Rennes (France).
Lucas, J., Zhang, X. H. (1986), *Mat. Res. Bull. 21*, 871.
Lucas, J., Chanthanasinh, M., Poulain, M., Brun, P., Weber, M. J. (1978), *J. Non-Cryst. Solids 27*, 273.
Lucas, J., Zhang, X. H., Fonteneau, G. (1987), *SPIE 843*, 2.
Lucas, J., Chiarrutini, I., Zhang, X. H., Ma, H. L., Fonteneau, G. (1989), *SPIE 1048*, 52.
McNamara, P., McFarlane, D. C. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 95*, 625.
Matecki, M., Poulain, M., Poulain, M. (1987), *Mater. Science Forum 19–20*, 47.
Mackenzie, J. D. (1987), *NATO ASI, Series E, #123*.


Martinus Nijhoff Publishers, pp. 321–330.
Lucas, J., Moynihan, C. T. (1985), in: *Mater. Science Forum 5–6: IIIrd Internation. Symposium on Halide Glasses*. Rennes (France).
Lucas, J., Zhang, X. H. (1986), *Mat. Res. Bull. 21*, 871.
Lucas, J., Chanthanasinh, M., Poulain, M., Brun, P., Weber, M. J. (1978), *J. Non-Cryst. Solids 27*, 273.
Lucas, J., Zhang, X. H., Fonteneau, G. (1987), *SPIE 843*, 2.
Lucas, J., Chiarrutini, I., Zhang, X. H., Ma, H. L., Fonteneau, G. (1989), *SPIE 1048*, 52.
McNamara, P., McFarlane, D. C. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 95*, 625.
Matecki, M., Poulain, M., Poulain, M. (1987), *Mater. Science Forum 19–20*, 47.
Mackenzie, J. D. (1987), *NATO ASI, Series E, #123*.


Martinus Nijhoff Publishers, pp. 357–363.
Miniscalco, W. J., Thompson, B. A. (1986), *Electron. Lett. 22*, 1278.
Miniscalco, W. J., Andrews, L. J., Hall, B. T., Guenther, D. E. (1985), *Mater. Science Forum 5*, 279.
Mitachi, S. (1982), *Phys. Chem. Glasses 23*, 30.
Mitachi, S., Miyashita, T. (1983), *Appl. Opt. 2*, 1419.
Mitachi, S., Sakagouchi, S., Yonezawa, H., Shikano, K., Shigematsu, T., Takahashi, S. (1985), *Jap. J. Appl. Phys. 24*, L827.
Mitachi, S., Fonteneau, G., Christensen, P. S., Lucas, J. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 92*, 326.
Moine, B., Pedrini, C., Boulon, G., Brenier, A., Adam J. L., Lucas, J. (1988), *J. Lumin. 40*, 692.
Moynihan, C. T. (1987), *Mat. Res. Soc. Bull.*, August Issue.
Nasu, H., Yamoto, D. P., Heo, J., Mackenzie, J. D. (1985), *Mater. Science Forum 5*, 121.
Nishii, J., Kaite, Y., Yamagishi, T. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 74*, 411.
Nogami, M., Sawanobori, N., Makihara, M., Hayakawa, J. (1985), *J. Mat. Sci. Lett. 4*, 271.
Ofelt, G. S. (1962), *J. Chem. Phys. 37*, 511.
Ghishi, Y., Hattori, H. (1986), *Jap. J. Appl. Phys. 25*, L844.
Ohishi, Y., Takahashi, S. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 74*, 407.
Ghishi, Y., Takahashi, S. (1986), *Appl. Opt. 25*, 720.
Ohishi, Y., Mitachi, S., Shibata, S., Manabe, T. (1981), *Jap. J. Appl. Phys. 20*, L191.
Ohishi, Y., Mitachi, S., Kanamori, T., Manabe, T. (1983), *Phys. Chem. Glasses 14*, 135.
Gkada, K., Miura, K., Masuda, I., Yamashita, T. (1988), *Mater. Science Forum 19–20*, 557.
Orera, V. M., Alonso, P. J., Cases, R., Alcala, R. (1988), *Phys. Chem. Glasses 29*, 59.
Perry, P. B., Shafer, M. W., Chang, I. F. (1981), *J. Lumin 23*, 261.
Phifer, C. C., Angell, C. A., Laval, J. P., Lucas, J. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 94*, 315.
Pinnow, D. A., Gentille, A. L., Standlee, A. G., Timper, A. J., Hobrock, L. M. (1978), *Appl. Phys. Lett. 33*, 28.
Poignant, H. (1981), *Electron. Lett. 17*, 973.
Pollack, S. A., Robinson, M. (1988), *Electron. Lett.*

24, 320.
Poulain, M., Lucas, J. (1978), *Verres Refract. 32*, 505.
Poulain, M., Poulain, M., Lucas, J., Brun, P. (1975), *Mat. Res. Bull. 10*, 242.
Poulain, M., Lucas, J., Brun, P., Drifford, M. (1977), in: *Colloques Internationaux du C.N.R.S. 255*; Paris: C.N.R.S., pp. 257–263.
Quimby, R. S. (1988), *Mater. Science Forum 32*, 551.
Quimby, R. S., Drexhage, M. G., Suscavage, M. J. (1987), *Electron. Lett. 23*, 32.
Ravaine, D. (1985), *Mater. Science Forum 6*, 761.
Reisfeld, R., Eyal, M. (1985), *J. Phys. 436*, 349.
Reisfeld, R., Jorgensen, C. K. (1987), in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earth*, Chap. 58. Amsterdam: Elsevier Sci. Publ., pp. 1–90.
Reisfeld, R., Greenberg, E., Brown, R. N., Drexhage, M. G., Jorgensen, C. K. (1983), *Chem. Phys. Lett. 95*, 91.
Reisfeld, R., Eyal, M., Greenberg, E., Jorgensen, C. K. (1985), *Chem. Phys. Lett. 118*, 25.
Reisfeld, R., Eyal, M., Jorgensen, C. K., Guenther, A. H., Bendow, B. (1986a), *Chimia 40*, 403.
Reisfeld, R., Eyal, M., Jorgensen, C. K. (1986b), *J. Less. Common. Met. 126*, 187.
Reisfeld, R., Eyal, M., Jorgensen, C. K. (1986c), *Chem. Phys. Lett. 132*, 252.
Reisfeld, R., Eyal, M., Jorgensen, C. K., Jacoboni, C. (1986d), *Chem. Phys. Lett. 129*, 392.
Renard, J. P., Dupas, C., Velu, E., Jacoboni, C., Fonteneau, G., Lucas, J. (1981), *Physica 108 B*, 1291.
Robinson, M. (1985), *Mater. Science Forum 5*, 19.
Robinson, M., Pastor, R. C., Harrington, J. A. (1982), *SPIE 320*, 37.
Rubin, J., Brenier, A., Moncorge, R., Pedrini, C., Moine, B., Boulon, G., Adam, J. L., Lucas, J., Henry, J. Y. (1987), *J. Phys. C 48*, 367.
Sakagouchi, S., Takahashi, S. (1987), *J. Lightw. Technol. 5*, 1219.
Sanz, J., Cases, R., Alcala, R. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 93*, 377.
Schneider, H. W., Schoberth, A., Staudt, A., Gerndt, C. H. (1987), *SPIE 799*, 112.
Shafer, M. W., Perry, P. (1979), *Mat. Res. Bull. 14*, 899.
Shinn, M. D., Sibley, W. A., Drexhage, M. G., Brown, R. N. (1983), *Phys. Rev. B 27*, 6635.
Simmons, C. J., Simmons, J. H. (1986), *J. Amer. Ceram. Soc. 69*, 661.
Sun, K. H. (1947), *J. Amer. Ceram. Soc. 30*, 277.
Suzuki, Y., Sibley, W. A., El Bayoumi, O. H., Roberts, T. M., Bendow, B. (1987), *Phys. Rev. B 35*, 4472.
Szigeti, B. (1950), *Proc. Roy. Soc. A 204*, 51.
Takahashi, S. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 95–96*, 95.
Tanabe, Y., Sugano, S. (1954a), *J. Phys. Soc. Jap. 9*, 753.
Tanabe, Y., Sugano, S. (1954b), *J. Phys. Soc. Jap. 9*, 766.
Tanimura, K., Shinn, M. D., Sibley, W. A., Drexhage, M. G., Brown, R. N. (1984), *Phys. Rev. B 30*, 2429.
Tran, D. C., Sigel, G. H., Levin, K. H., Ginther, R. J. (1982), *Electron. Lett. 18*, 1046.
Tran, D. C., Sigel, G. H., Bendow, B. (1984), *J. Lightwave Technol. LT2 #5*, 566.
Tsoukala, V. G., Schroeder, J., Floudes, G. A., Thomson, D. A. (1987), *Mater. Science Forum 19–20*, 637.
Weber, M. J. (1986), in: *Critical Materials Problems in Energy Production*. New York: Academic Press, pp. 261–279.
Weber, M. J., Brawer, S. A. (1982), *J. Non-Cryst. Solids 52*, 321.
Weber, M. J., Cline, C. F., Smith, W. L., Milan, D., Heiman, D., Hellwarth, R. W. (1978), *Appl. Phys. Lett. 32*, 403.
Van Uitert, L. G., Wemple, S. H. (1978), *Appl. Phys. Lett. 33*, 57.
Yamane, M. Y., Moynihan, C. T. (1988), in: *Mater. Science Forum 32–33*, Vth International Symposium on Halide Glasses. Japan.
Yamane, M., Kawazoe, H., Inoue, S., Maeda, K. (1985), *Mat. Res. Bull. 20*, 905.
Yeh, D. C., Sibley, W. A., Suscavage, M., Drexhage, M. G. (1986), *J. Non-Cryst. Solids 88*, 66.
Yeh, D. C., Sibley, W. A., Suscavage, M., Drexhage, M. G. (1987), *J. Appl. Phys. 62*, 266.
Yeh, D. C., Sibley, W. A., Suscavage, M. J. (1988), *J. Appl. Phys. 63*, 4644.
Yeh, D. C., Petrin, R. R., Sibley, W. A., Madigou, V., Adam, J. L., Suscavage, M. J. (1989), *Phys. Rev. B 39* [1], 80–90.
Zheng, H., Gan, F. (1986), *Chin. Phys. 6*, 978.

## 一般阅读资料

Baldwin, C. M., Almeida, R. M., Mackenzie, J. D. (1981), *Halide Glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 43*, 309.
Comyns, A. E. (Ed.) (1989), *Fluoride Glasses, Critical Reports on Applied Chemistry*, Vol. 27, New York: John Wiley.
Drexhage, M. G. (1985), "Heavy-metal fluoride glasses", *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 26, Glass IV: Tomozawa, M., Doremus, R. N. (Eds.). London: Academic Press.
Drexhage, M. G., Moynihan, C. T. (1988), "Infrared Optical Fibers", *Scientific American 256*, no. 11.
France, P. W., Carter, S. F., Moore, M. W., Day, C. R. (1987), "Progress in Fluoride Fibres for Optical Telecommunications", *British Telecom. Technol. J. 5*, no. 2.
Lucas, J. (1989), "Review on Fluoride Glasses", *Journal of Materials Science 24*, 1–13.
Tran, D. C., Sigel, G. J., Bendow, B. (1984), "Heavy Metal Fluoride Glasses and Fibers", *Journal of Lightwave Technol.*, Vol. LT2, no. 5.

# 9 金属玻璃

**Robert W. Cahn**
Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, Cambridge, U. K.
(刘惠勇译 侯立松校)

## 目录

## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $B$ | 磁通量密度 |
| $b$ | 特征距离 |
| $c_B^{min}$ | 元素 B 的最小溶质浓度 |
| $D$ | 扩散常数 |
| $E$ | 杨氏弹性模量 |
| $G_{(r)}$ | 原子对的约化径向分布 |
| $H$ | 磁场强度 |
| $H_{LV}$ | 大原子空穴形成焓 |
| $H_{SV}$ | 小原子空穴形成焓 |
| $K_P$ | X 射线散射曲线上的第一个峰 |
| $k$ | 玻尔兹曼常数 |
| $k_F$ | 费米能量的 $k$ 矢量 |
| $R_c$ | 临界冷却速率 |
| $r$ | 原子间距离 |
| $T$ | 温度 |
| $T_0$ | 成分相同的两相自由能相等时的温度 |
| $T_{BD}$ | 韧脆转变温度 |
| $T_f$ | 热力学凝固点 |
| $T_g$ | 玻璃转变温度 |
| $T_L^0$ | 理想凝固点 |
| $T_s$ | 根据熵增加模型得到的玻璃转变极限温度 |
| $T_x, T_{cryst}$ | 晶化温度 |
| $T_\eta$ | 根据自由体积模型得到的玻璃转变极限温度 |
| $t$ | 时间 |
| $v_A, v_B$ | 原子体积 |
| $\dot{\varepsilon}$ | 应变速率 |

| | |
|---|---|
| $\eta$ | 黏度 |
| $\sigma$ | 应力 |
| CALPHAD | 相图的计算 |
| CSRO | 化学短程有序 |
| DSC | 差式扫描量热 |
| GFA | 玻璃形成能力 |
| SRO | 短程有序 |
| SSAR | 固态非晶化反应 |
| TEM | 透射电子显微镜 |
| TSRO | 拓扑短程有序 |

· p. 496 ·

## 9.1 前　　言

具有液体那样原子排列的固体合金称为金属玻璃或非晶态金属合金。严格地讲，玻璃是一种液体，这种液体被冷却到一种刚性状态而未结晶，通过其它过程而不是经过冷却过程得到的具有类似玻璃结构的材料确切地应称为"非晶态"而不是"玻璃态"。我们在本章中使用这两个概念时将加以区分。很少有纯金属能被制成非晶态，因此文中应用"合金"这一词是恰当的。氧化物玻璃可通过硅酸盐熔体慢速冷却得到，但在通过简单冷却来制备金属玻璃时，要求合金熔体有非常高的冷却速度：除了两个例外，要求最小的冷却速度为 $10^3K^{-1}$，而通常使用的最小冷却速率是 $10^4$ 到 $10^6K^{-1}$（见第 2 章）。

### 9.1.1　气相急冷

非晶态合金的最早研究并不是从液态合金开始的，而是由应用热蒸发法制备金属膜研究超导性能的物理学家发现的。金属蒸气在低温基底上的凝结相当于熔融体的超急冷却。20 世纪 30 年代，德国物理学家 Kramer(1934,1937)报道了通过这种方法生成的非晶态 Sb；他是最早应用电子衍射来进行这一研究的科学家。随后，在 Gottingen 的 Buckel 和 Hilsch 在温度为 4K 的基底上蒸发凝结了 Bi,Ga 和 Sn 以及 Sn-Cu 合金(他们制备的膜是用来研究超导性能的)。他们的论文(Buckel,1954;Buckel 和 Hilsch,1952,1954,1956)已经成为经典之作。依据电子衍射分析的结果，他们相信他们制备的膜具有超细晶粒结构，而且他们也发现正常情况下 Cu 和 Zn 中很小的溶解度可以扩大到超过 20at%，Bi 在 Sn 中的溶解度可达到 45at%。不久之后，人们认识到，原先认为具有超细晶粒结构的膜实际上是非晶态的，Bi,Ga 和 Sn-Cu 都是这样。

在首次研究熔体的急冷之前，Buckel 和 Hilsch 已经发现了急冷的两个关键特征：固相溶解度的扩大和玻璃形成。有意思的是，至今对于由 Buckel 和 Hilsch 方法制成的 Bi 膜是真正的非晶体还是仅仅是微晶的问题上仍存在着分歧。Combeg 等(1975)认为，特别是基于 Hall 效应的测量，蒸发急冷得到的 Bi 实际上是微晶，Bergmann(1976)在有关非晶超导性的综述文章中对这一点作了进一步的讨论。Bergmann 的实验表明，除了 Sn 之外，其它金属如 Pb,In 和 Tl，也能通过与 10at%—20at%的第二组元共同沉积得到非晶态。Ge (Haug 等,1975)和 Sb(Muller 等,1975)的非晶态仅能通过和一种高浓度的溶质(例如，50at%的 Au)共同蒸发得到，这表明 Karmer 关于得到了非晶态的纯 Sb 的说法值得怀疑。非晶态 Si 的特殊情况将在本章的后面讨论。

· p. 497 ·

认为由 Buckel 方法得到的 Bi 膜是非晶态的支持者们和认为 Bi 膜是微晶态的支持者之间的持续的争论正是这一长久分歧的体现，特别是在 20 世纪 70 年代，对一些原先被认定为金属玻璃的合金，这种争论变得更为激烈。在 Dixmie 和 Guinie(1970)的文章中可以看到对这一分歧的很好的讨论；他们考察了 Pt-C 和 Ni-P 两种合金，前者是通过热蒸发得到的，后者是通过电解法得到的。X 射线散射并不能用来确定材料是非晶还是微晶，但是 Dixmie 和 Guinie 发现退火后这两种合金的行为有很大区别。对于 Pt-C 合金，其晶粒尺寸

逐渐粗化，具有越来越尖锐的衍射峰，而对于 Ni-P 合金而言，Ni 和 $Ni_3P$ 相的衍射峰逐渐增强，而 Ni-P 本身的衍射图保持不变。由此可知，Pt-C 合金是微晶并且晶粒逐渐长大，是一个准均匀生长的过程(见 15 卷第 9 章)；而 Ni-P 合金是真正的非晶态，晶体相在其中成核并非均匀长大。现在有关技术已经完善起来，可以避免对于某一相是非晶态还是微晶态的争论。Chen 和 Spaepen(1988，1991)应用等热条件下的差式扫描量热计确定了一些有争议的合金的放热过程：一个进行正常(即均匀的)晶粒生长的合金的放热“指纹”与从相应玻璃中一个或多个晶相成核和长大的合金的放热“指纹”完全不同。

### 9.1.2 液相急冷的起源

加州理工学院的一位很有创造性的冶金学家 Pol Duwez 被公认为是液相急冷技术的创始人，而他并不是第一个应用这种方法的人。但是早期的发明者只是热衷于用急冷技术廉价地制备一定形状的产品，只有 Duwez 明确地研究了液相快速冷却在冶金上的重要性。这也就是说，他是从一个研究者的角度应用这一技术，而他的前辈只是从生产工程师的角度应用这一技术。液相急冷过程的各种实验技术在 15 卷第 2 章中已经全面地阐述了，这里将不再进一步讨论。在这一领域的早期研究中，Duwez(1987a，b)提出了无法制备 Ag-Cu 系统成分连续的固溶体系列这一令人困惑的问题，而在 Ag-Au 和 Cu-Au 系统中确实存在这种固溶体系列。后来他写到，“从不遵守 Hume-Rothery 准则的二元合金系统去除此例外的可能性成为发现从液态以极快的速度进行冷却的试验技术的主要动力。”他总结到，如果冷却速度足够快，从熔融态快速冷却可能促使浓缩的 Ag-Cu 合金成为一个固溶体，而从自由能观点来看不大可能。基于他早期有关固相中提高冷却速度的研究(Duwez，1951)，他对液态急冷过程的理解更加清晰。为了实现液态急冷，将一液体薄层快速地与剧冷固体块接触，因此出现了 Duwez 喷枪，这一装置用来雾化金属熔体并且促使小液滴撞击在铜片上；大约在与此同时，Duwez 也发明了活塞-砧装置。Duwez 和他的同事们应用这一新装置的研究表明，对 Cu-Ag 合金采用熔体急冷确实形成了成分连续的一系列固溶体(Duwez 等，1960)。这种对于基础科学问题的好奇心导致了重大的技术成果的例子恐怕再清楚不过了。

• p. 498 •

当他们的第一篇论文被引用后不久，Duwez 等决定在熔体急冷合金中寻找金属玻璃相并且立即在 Au-Si 系统(Klement 等，1960)中发现了金属玻璃的形成。Thereupon Cohen 和 Turnbull 当时在 Cavendish 实验室中同一房间里工作，他们共同撰写了一篇很重要的论文。他们认为 Si 接近 25at%的 Au-Si 之所以易形成金属玻璃相与在接近这一组分存在着一个 Au-Si 合金热力学平衡共晶点有关，这有利于熔体稳定地冷却到某一温度，在这一温度下，黏度变得非常高，因此熔融体中的扩散变得很缓慢。这一结果立即为发现其它玻璃形成体系提供了有力的依据，特别是在 Pd-Si 系统(Duwez 等，1965)中发现了一些很重要的玻璃，虽然在这之前关于这一系统金属玻璃的性能已经做过大量的系统的工作。Duwez 是用透射电子显微镜观察 Pd-Si 玻璃和研究其结晶过程开始这项工作的。Turnbull 则在认识和表征金属玻璃的过程中，对其形成及变化过程的许多阶段进行了分析。

### 9.1.3 本丛书对金属玻璃的论述

金属玻璃的不同方面在本丛书中的好几卷中都有讨论。熔融态和非晶态二元合金的

结构在第1卷第4章中有所讨论,同时还详细论述一些必要的仪器测量方法,不仅包括大角度X射线衍射而且包括小角度X射线散射和X射线吸收方法。第9卷第4章全面地论述了玻璃结构的模型以及从衍射和光谱数据推导这些模型时所遇到的问题,涉及了所有的玻璃,包括金属玻璃。第3卷第9章讨论了金属玻璃(以及金属熔体)的物理性能,特别是磁性能和电性能。第6卷第11章关于玻璃材料变形和断裂的讨论中,包括一些有关金属玻璃的变形和断裂机理的讨论。第15卷第6章讨论了由离子注入法和离子混合法制备的非晶态合金。

由于书中所涉及的范围较广,为了避免不必要的重复,本章将集中讨论以下几个主题:(1)制备金属玻璃和非晶态合金的方法;(2)金属玻璃合金系统的分类和可能生成金属玻璃的成分范围,以及合金系统中玻璃生成的判据;(3)金属玻璃中的扩散和晶化;(4)金属玻璃的结构弛豫及其对性能的影响,包括变脆;(5)金属玻璃的耐蚀性和催化活性;(6)应用。

• p. 499 •

## 9.2 制备金属玻璃和非晶态合金的方法

### 9.2.1 熔体急冷

在第15卷第2章中全面讨论了目前所采用的各种从熔融合金的薄断面上快速吸收热量的方法(参见本卷第2章)。这些方法包括:(1)熔体旋甩(通过喷枪将熔体喷射到一个旋转着的光滑铜轮上)产生窄带;(2)平面流动浇铸,让熔化的金属液体通过一个狭缝流到铜轮上,熔体被控制在轮表面上宽度不到1mm的范围内,这样可以产生宽达25cm的板片;(3)熔体提取,有各种不同的方法。是通过锐边轮接触熔体表面抽取具有D形横截面的带;(4)活塞-砧方法,通过自由落下的液体滴落在两个快速相撞的平板间来生成一个圆盘;(5)自由喷射熔体挤压法,通过一个旋转喷嘴,控制工艺条件使不能形成分散的液滴,喷出的线自由地与周围的冷气接触而冷却;(6)双滚技术,一个平的喷嘴将熔体喷在两个相对旋转的滚子之间;(7)旋转水-旋甩工艺,用一很细的喷头将熔体注入有水的旋转球中,生成非晶态合金线;(8)激光处理,激光束聚集在固体的一小块面积上,掠过固体表面使其在瞬间熔化,下面的固体作为一冷却块,也可以用纳秒或飞秒级的脉冲照射静止基底上的某一点(参见第15卷第3章);(9)雾化,喷嘴喷出的合金熔体,被横穿过它的冷液体或气体细化成合金液滴,这些液滴将热量散入雾化的流体而凝固,生成熔体急冷粉末;(10)Taylor线法,用这种方法可以制备由氧化物玻璃管包裹的极细的合金丝,热量通过氧化物玻璃管而被吸收。其它几种方法如火花腐蚀法,只是一种新奇的技术,并不是主流方法。4种主要的方法如图9-1所示。

在所有这些方法中,熔体在一个或多个方向的几何尺寸很小,这样便于热量的快速散发。对熔体旋甩法和平面流动浇铸法而言,带或片的厚度通常在20—50μm范围内,由旋转水-旋甩法制备的丝其直径为50—100μm,粉末的直径分布在20—100μm之间。各种方法的冷却速率随着熔体的尺寸大小和试验参数的变化而变化,如轮的转速或者活塞-砧的速度,并且在试样冷却过程中也发生变化,试样最热时冷却速度最快。因此如果只给出熔

图 9-1　熔体急冷合金的几种主要制备方法：(a)液滴压轧或活塞-砧方法；(b)熔体旋甩法；(c)熔体垂直落下拉伸法；(d)双轮急冷装置

体冷却过程中冷却速度这一数据，而没有进一步的说明，是没有任何物理意义的。图9-2(a)表明了自由落下的熔融纯铁液滴在电磁控制的活塞-砧装置上冷却速度与温度的关系，温度与时间关系图是通过在砧上安装的微热电偶测得的(Cuflos 和 Cantor，1982)。很清楚，在固相冷却过程中，冷却速度急剧下降。Cantor 随后应用巧妙的高温测温法给出了熔体旋转法制备玻璃带时玻璃带的温度随时间的变化关系(图 9-2(b))(Hayzelden 等，1983；Gille 和 Cantor，1985)。应注意的是，用测量微观结构，如枝晶间隙，来估算冷却速率是不能用于金属玻璃的。对于用于制备粉末的雾化法，只有数值计算法适用于估计冷却速度。

• p. 500 •

系统研究(Cantor 等，1987)表明，金属多层膜(这里指 Ni 和 Zr)在微秒级脉冲电流的作用下可以转变为玻璃，脉冲电流的作用使膜的温度高于玻璃转变温度却低于金属的熔点：有效冷却速率为 $10^7 \sim 10^8 K \cdot s^{-1}$。

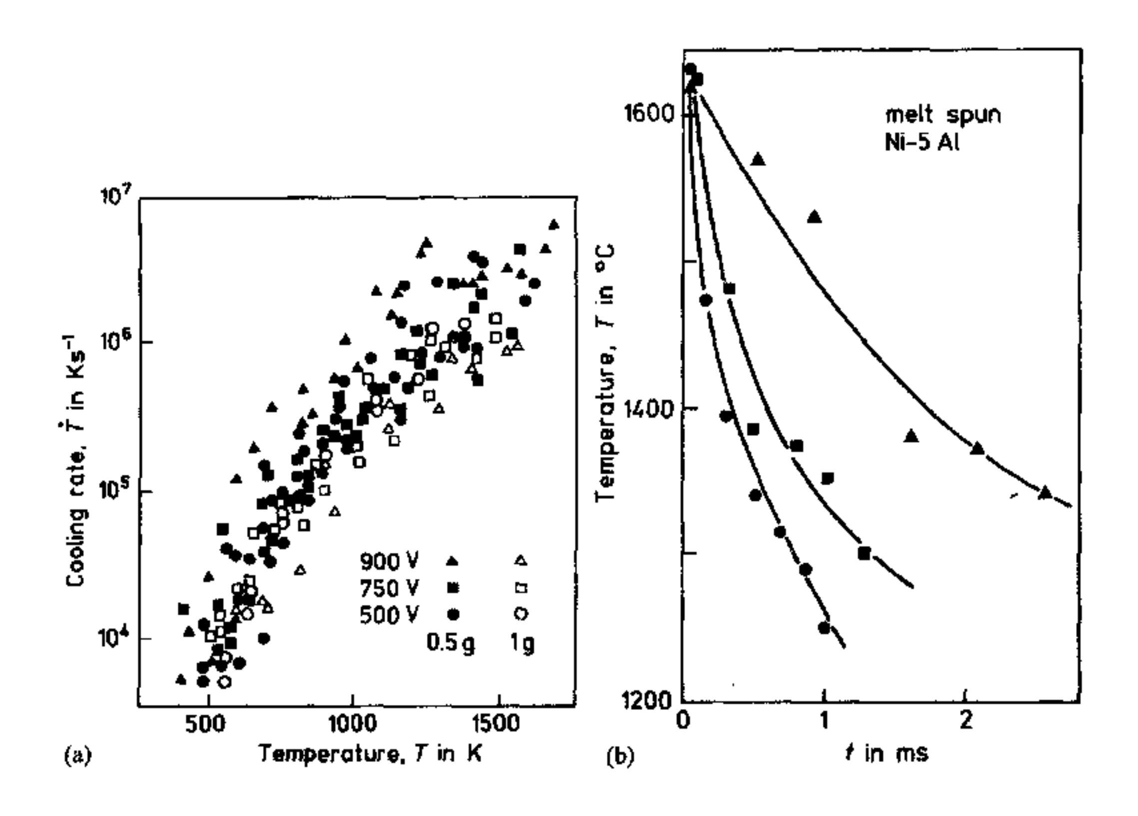



图 9-2 (a)在纯铁液滴压制冷却过程中，通过安装在活塞-砧冷却装置上的微热电偶测得的冷却曲线，电压是加速电压；电压值越高说明冷却速度越大，大尺寸的试样过热度也大(Duflos 和 Cantor，1982)；(b)用熔体-旋甩法制备 Ni-5wt%Al 带时在铜轮上的冷却曲线，采用温度校正的彩色摄像测量，过热度为 200K，喷射压强为 40 千帕，并且轮的周边速度分别为 12(▲)$ms^{-1}$，24(■)$ms^{-1}$和 36(●)$ms^{-1}$(Gillen 和 Cantor，1985)

### 9.2.2 气相急冷

• p. 501 •

Buckel 和 Hilsch 在很早的时候就关于一些金属和合金的气相急冷开展了一些工作，但令人吃惊的是这些工作并没有对后来的研究产生很大影响。Dahlgren(1983)报道了用快速气相冷却的方法来产生较厚的玻璃态物体，他采用的是溅射法而不是热蒸发法(见第 15 卷第 7，8 章)。其它作者(Bickerdike 等，1986；Gardiner 和 Mc. Connell，1987)发展了高速热蒸发方法在冷基底上制备铸锭尺寸的物体，但是这些技术显然只能用于生产晶态合金而无法生产非晶态合金。Dahlgren 的方法显然太贵，因而无法大规模应用。但是，我们下面即将看到，气相急冷技术已被用来制备电子和磁性非晶态膜。

### 9.2.3 电解沉积

许多年前研究人员(Brenner 等，1950)发现，当 P 含量超过约 10at%时，能通过电解沉积制备非晶态 Ni-P 合金膜，形成超硬表而涂层。人们对电解沉积已经作了许多深人的研究(参见 Brenner，1963)，最近的工作是有关电镀的各种参数的研究，如用恒定电流或是用脉冲电流(Lashmore 和 Weinroth，1982)。事实上，通过恒定或脉冲电流电解沉积形成的 Ni-P 非晶态涂层在结构上是明显不同的(Lashmore 等，1982)。电解沉积方法能对玻璃制

晶进行很好的控制。

• p. 502 •

在第 15 卷第 11 章中可以看到一些关于这种方法的说明，包括用电解沉积法制备非晶态合金多层膜。尽管 Co-W-B 合金是另一种可通过电解沉积制备的合金，但并没有更多的关于通过电解沉积法制备其它非晶态合金的报道。另外，采用有添加剂的铬酸溶液（例如甲酸或铁）(Hoshino 等，1986；Tsai 和 Wu，1990)，用电解沉积法可以得到明亮的具有非常高硬度的非晶态铬。

通过化学镀方法可沉积出一些玻璃，这一方法特别用于制备用作磁性研究的玻璃，尤其是 Ni-P 系统(Dielz，1977)。最近的实验表明，有些有机材料，例如聚乙炔，可用作玻璃沉积的催化剂，例如 Ni-Co-B 玻璃和 Ni-Co-P 玻璃(Kamrava 和 Soderholm，1990)。

### 9.2.4 离子注入和离子混合

通过把高能量的溶质离子注入到金属表面，或者利用注入的稀有气体离子的热能将气相沉积镀制的不同成分的膜层混合的方法，已经制备出一些非晶相。其中研究得最透彻的是通过在 Fe 表面注入 Ti 和 C 得到的耐磨的非晶态层。这些镀层和其它例子将在第 15 卷第 6 章 3.4 节中详细讨论。

### 9.2.5 辐射非晶化

一些金属间化合物可通过高能电子、重离子例如 $Ni^{+}$ 离子和裂变碎片的辐射非晶化。这一现象最先是在化合物 $U_6Fe$ 被裂变碎片(Bloch，1962)轰击时发现的；随后对一些人们较熟悉的化合物，特别是 NiTi，$Zr_3Al$ 和 Ni 的铝化物进行了更多的研究。无论应用何种辐射，镍的铝化物都保持晶态。当 NiTi 用电子辐射，$Zr_3Al$ 用重离子辐射时，它们就变成非晶态。大部分固溶体不能通过这种方法非晶化。

对于判定这类化合物非晶化能力的标准存在着许多争论。Russell(1985)早期就提出了一个看法：低温、高辐射剂量和高剂量增加速率一般是很必要的。关于主要的标准（即具有窄的或没有均匀化范围的化合物会最易被非晶化）仍存在着一些分歧。困难是对于许多金属间化合物均匀化范围还不能准确地确定。以下判据一般是有效的：由于辐射碰撞，一部分原子偏离它们的晶体格位，便产生了失配的原子对，具有窄均匀化范围的化合物的自由能将随着原子的偏离而大幅度提高。当这些原子被辐射时，这些化合物会很快地获得自由能，这有利于非晶化。这些化合物必然具有高有序化能量，这也是通过辐照而非晶化的一个标准。Luzzi 和 Meshii(1986)提出以下判据：可非晶化的化合物在其熔点以前都是有序的，也就是说要具有高的有序化能。他们同时提出，组分在元素周期表中被两个以上的元素族分开的化合物，或者那些具有相对复杂结构的化合物有利于非晶化。从以后的实验结果看，这些准则都有不足之处，但对高有序化能量的要求是正确的。

• p. 503 •

最近，Luzzi 和 Meshii(1988)用 2MeV 的电子进行辐照实验，得到了如下结论：对长程结晶学序性（例如超点阵）不一定要彻底破坏是辐照非晶化的先决条件。其他人对于这种无序态形成的解释说明了晶格的力学不稳定性，正如这种无序态的形成也被作为熔化的先决条件一样。Okamoto 等(1988)对 $Zr_3Al$ 化合物的研究结果也很好地证明了这一点。目

前还不清楚主要特征应该是无序状态还是伴随着无序态的晶格扩张，但最近的分析倾向于后者。近期科学家们对固态的熔化和非晶化进行了一些很有启发性的对比，也包括辐射的影响(Wolf 等,1990)。对比的结果表明存在着两种形式的熔化和两种形式的非晶化：一种是在界面或缺陷处的非均匀成核，另一种是均匀成核。Wolf 等认为，超点阵的破坏只是促使晶体处于一临界的温度和体积，在这一条件下可形成均匀的或非均匀的非晶态相。Fecht 和 Johnson(1990)也对这些基本问题进行了分析。有关的研究表明(Veprrek 等，1982)，硅中微晶到非晶态的转变是由晶格扩张驱动的。

### 9.2.6 互扩散和反应非晶化

1983 年 Schwarz 和 Johnson 发现了一个非常特别的现象：通过两块纯的多晶金属间的相互扩散形成非晶态合金。他们沉积出连续的 Au 和 La 多层膜，每层厚度为 10—50nm，然后在较低的温度下(50—100℃)退火。通过调整两种膜的相对厚度可以控制混合相的最终成分。这一研究是起源于早期的偶然发现：亚稳晶态 $Zr_3Rh$ 化合物与氢的反应形成一个亚稳的非晶态氢化物(Yeh 等，1983)。氢的极快速的扩散是这一过程的关键，此反应称为固态非晶化反应(SSAR)。众所周知，Au 在晶体 La 中扩散速度快(从技术角度看，Au 在 La 中的扩散比 La 的自扩散快许多个数量级)，因此选择了 La 和 Au 的组合进行研究。如果形成了非晶态，则在非晶相中也存在着类似于晶相中的扩散速度差异(有关快速扩散的讨论可参见 Warburton 和 Turnbull，1975)。

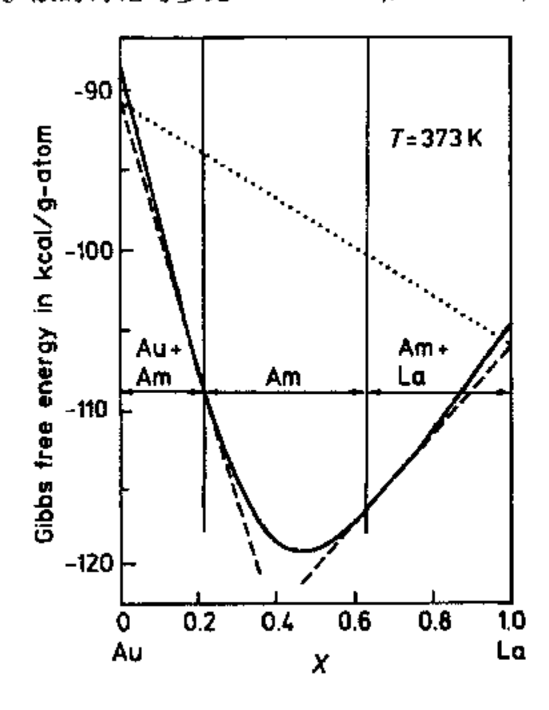



图 9-3 晶体 Au 和 La(虚线)混合以及非晶态 $Au_{1-x}La_x$ 合金的吉布斯自由能和组成间的关系曲线。非晶相的自由能曲线根据对液体 Au-La 合金的 Miedema 预测得到。用来预测两相区的切线是基于 Au 与 La 相互固溶的假设之上画出的。仅在中央浓度范围，才可能找到百分之百的非晶反应产物(Schwarz 和 Johnson，1983)

1983 年有关可通过氢的吸收而使化合物($Zr_3Rh$)非晶化的发现已得到广泛认同(Aoki 等，1991)。研究发现，“氢诱导非晶化”在许多二元金属化合物中是可能的，化合物中的一个组元是氢化物形成元素。例如 $R_2Al$，$R_3In$，$R_3Ga$，$RFe_2$(R 是稀土金属元素)，$Zr_3Al$ 和其它化合物。

有关两个稳定相能形成一个亚稳定相这一明显的与热力学矛盾的现象可根据以下两个假设来解释：(a)非晶相比组元开始混合时的自由能要低，这是由于混合时，非晶相是吸热的，而晶态组元是大量放热的，这导致了熵的增大；(b)的确有些金属间晶态化合物比非晶相具有更低的自由能，但是它们并不能形成。这是由于其中一个组元的扩散(相对)比较缓慢，如果要形成金属间化合物的晶体核心，两组元必须扩散得足够快。如果退火温度选择得很高，不能排除形成金属间相晶核的可能。这种情形如图 9-3 所示。

· p. 504 ·

在这一发现后的 7 年间，针对固态非晶化反应(SSAR)开展了大量的研究并已发表了成百上千篇文章。关于 SSAR 的述评(Johnson 等，1985；Johnson，1986)和会议(其中包括辐照非晶化，现在一般将辐射非晶化包含在 SSAR 中)(Schwarz 和 Johnson，1988)标志着这一研究的展开。Schwarz(1988)发表了对与较传统的冷却方法相联系的 SSAR(也包括在下一部分将讨论的机械方法)的最新述评，而另一研究者(Greer，1990)更加深入地讨论了相互扩散非晶化这一复杂的热力学过程。在最近的文献中提出了若干有趣的问题，但在这里仅简要讨论其中的几个。

仅仅是在最近，才有实验证实了能通过 SSAR 非晶化的合金系统中两组元金属的扩散系数须相差很大这一假设。确定扩散速度较慢的元素的扩散系数在实验上是非常困难的，在 9.4.1 节将进一步加以讨论。Greer 等(1990)对 Ni-Zr 系统进行了测试，最近有许多对这一合金系统的 SSAR 的研究。他们用 X 射线衍射方法测定了不同退火阶段中 $Ni_{65}Zr_{35}$ 和 $Ni_{65}Hf_{35}$ 化合物多层膜中 Zr 和 Hf(与 Zr 非常相似)的相互扩散系数，从而克服了实验上的障碍。结果表明，在 573K 下，非晶固溶体中 Zr 的扩散系数约比 Ni 的小 $10^6$ 倍，的确是一个非常大的差别，这种悬殊是由于 Zr 和 Ni 原子尺寸的差别造成的。有关这一问题将在 9.4.1 节中进一步加以讨论。当非晶态层中存在一扩散速度很快的组元时，所产生的一个结果是有时可以观测到在膜展中形成了空穴缺陷，例如在 Al-Pt 系统中，Al 是扩散速度较快的组元(Legresy 等，1988)。

· p. 505 ·

另一个问题是在 SSAR 开始时非晶相的成核。Schroder 等(1985)认为在多晶 Zr 膜中晶界在非晶层成核中起一定作用。Vredenbory 等(1986)通过随后的一个实验更加清楚地证明这种非晶层的确是通过非均匀成核形成的。他们原打算从 Zr 单晶基体上的双层多晶 Ni 膜生长出非晶态膜，但发现这是不可能的。只有当用高能 $Xe^+$ 离子轰击界面，SSAR 才能开始。正如前面所描述的那样，关于在 SSAR 中“无序的成核”以及熔化和原子长程有序的破坏这些基本问题已由 Cahn 和 Hohnson(1986)加以讨论，并且 Wolf 等(1990)最近提出了一个令人鼓舞的热力学方法。

在扩散 SSAR 过程中非晶层生长的动力学已经通过在反应过程中连续测定多层膜的电阻率而推知。Schroeder 和 Samwer(1988)测定了等温条件下 Co-Zn 多层膜的电阻率，而 Rubin 和 Schwarz (1989)在连续加热条件下对 Ni-Zr 系统进行了测定(如图 9-4 所示)。利用电阻率随非晶层厚度的改变的简单模型，Rubin 和 Schwarz 能估计出 Ni 在 $Ni_{50}Zr_{50}$ 中的有效扩散系数(他们的发现将在 9.4.1 节中进一步讨论)。Schroder 和 Samwer 发现，在很长的时间内，非晶态层在厚度方向的等温生长遵从 $\sqrt{t}$ 规律，这一点同界面控制反应一样。这种规

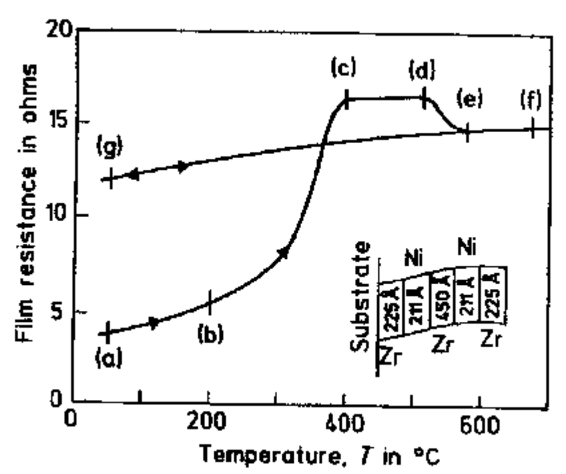



图 9-4 在连续加热或冷却(其速率为 10K · min⁻¹)过程中，Ni 和 Zr 多层膜体系的电阻变化曲线。热循环反复进行，在第二次热循环过程中电阻遵循第一次热循环过程中的冷却过程 *f-g* 线。这是百分之百非晶态材料的一个特征(Rubin 和 Schwarz，1989)

律也通过直接的显微镜检测(Johnson 等,1985)得到了证实。

多次的重复实验表明,如果多层膜中的某层太厚,在反应过程中,将出现这样一个阶段:非晶态层的生长被膜层顶部的金属间化合物的成核打断。因此在 Ni-Zr 系统中,300℃时膜的临界厚度为 100nm(Newcomb 和 Tu,1986),在非晶态层和 Zr 的界面上有 NiZr 化合物成核。Meng 等(1988)发现在这一系统中,在较高的温度下新成核的 NiZr 可反向生长,消耗掉开始形成的非晶态层。Highmore(1990)用过渡成核理论(见 9.4.5 节)定量解释了临界厚度现象:当界面推进速度逐渐减慢时,在推进的非晶态层压倒成核的阶段出现之前会有一个 NiZr 晶核有效形成的阶段。

• p. 506 •

### 9.2.7 机械辅助或诱发非晶化

扩散诱发非晶化被首次发现后,人们很快认识到气相沉积多层膜不是制备非晶膜的惟一方法,还可以用辊轧或拉丝形成金属复合材料的箔片或细丝,可以减小微结构尺寸使各种组元混成一体,然后对其进行退火。这种方法已被证实在超导研究中极有价值。这种机械辅助非晶化法已由若干研究者研制成功(如 Atzmon 等的 Cu-Er 系统,1985)。如果膜层的最终厚度足够小,非晶化反应也可以在辊轧过程中实现。例如辊轧的非晶态多层 Al-Pt膜(Bordeaux 和 Yavari,1990)的最终厚度大约只有 60nm。

从技术角度讲,对于球磨方法的研究只不过是一简单的外推。因为球磨过程包含变形、研磨和混合,小量的粉末在一个自转并行星式转动或振动的容器中被若干坚硬的钢球粉碎。近年来这种技术已被冶金学家深入细致地开发,因为通过球磨能使两种金属在原子尺度上互溶或发生反应,产生所谓的机械合金化。这一工艺及其应用,包括机械诱发非晶化,详见第 15 卷第 5 章。以下是机械诱发非晶化的一些实例。

第一位通过层状复合材料的共变形获得机械诱发非晶化的应该说是 Schultz (Ni-Zr),他不但跟踪了这一工艺发展的历史,而且研究了其基本原理(Schultz,1989)。

用金属粉末通过机械合金化形成非晶相的首次报道是在俄国(Yermakov 等,1981,1982)。随后,Schwarz 和 Koch(1983)用球磨金属粉末法制备了 Ni-Ti 和 Ni-Nb 非晶态粉末,这一过程与前一段中介绍的情形类似,在这一工艺的中间阶段还发现了几种组元相互密切混合的膜层。Lee 等(1988)证实,采用球磨中间化合物或两种化合物的混合物而制备出的许多非晶相是没有区别的(但也有例外:$Mg_{70}Zn_{30}$只能通过研磨中间化合物形成非晶相,面无法通过球磨元素的混合物得到(Calka 和 Radlinski,1989))。采用差式扫描显微量热计进行的细致对比研究(Schwarz 和 Petrich,1988)表明,对于 Ni 和 Ti 的机械合金化,非晶化反应直接在由球磨产生的 Ni 和 Ti 的紧密接触区处发生。

研磨中间化合物时,机械作用引起无序。如同辐射诱发非晶化一样,无序引起的点阵膨胀可认为是非晶态形成的主要原因。对于一个可通过以上几种方法非晶化的系统,非晶化的成分范围可通过上面提到的研磨中间化合物的混合物或研磨加有过量的一种组元金属的非晶态粉末(Weeber 和 Bakker,1988)来扩大。

• p. 507 •

近来许多研究(如 Weeber 等,1988)表明,对于一给定系统和成分,根据球磨操作的种类和充分程度(尤其是行星式转动或振动球磨)可得到不同的结果。Martin 和 Gaffet

(1990)指出，在球磨过程中粒子经历着反复的和竞争性的剪切和退火过程，最终结果取决于这两种过程的平衡。苏联人发表的一篇文章(Gerasimov 等，1991)认为在 Ti-Cu 和Zr-Co 系统中，增大球的能量有利于晶态相的形成，而不利于非晶相的形成。

通常认为机械合金化方法的非晶化形成能力判据(见 Schultz 和 Hellstern，1987)与辐照非晶化法相同，但没有对两种技术进行严格的比较。Beke 等(1990)给出了一种重要的新方法。他们估计了通过机械或辐照方式使有序固溶体的长程有序被破坏时贮存于固溶体中附加的弹性(失配)能，这当然依赖于原子尺寸。这一新能量与有序能相比较，得出能形成非晶态的两个条件：(a)临界无序温度高于熔点；(b)弹性失配能与有序能之比足够高。人们对已知的实验事实进行了系统全面的检验，尽管未能达成完全一致，但也得到了广泛的共识。

### 9.2.8 高压下非晶化

已有许多有关非金属在高压下非晶化的研究报道，但有关金属系统的报道(Battezzati，1990)却很少。例如，Cd-Sb，Zn-Sh 和 Al-Ge 系统合金被加压形成非稳定的晶相，随后蜕变成亚稳定的非晶态固体。另一方法是在高压下采用电加热Cu-Sn合金，然后关掉电流使它们快速冷却。采用这种方法，可形成在大气压下无法形成的 Cu-12at%—17at%Sn 非晶相。对于这些研究的细节及有关的热力学，可参考 Battezzati 的文章。最近，Ponyatovsky 和 Barkdow(1991)进一步发展了这一方法，形成了所谓的“热压急冷方法”，采用此法制成了 Cd-Sb，Zn-Sb 和 Al-Ge 系统玻璃。

另外有一种最近才见报道的方法，这种方法新颖有趣，也属于本节讨论的范围。Suslik 等(1991)通过超声化学合成方法，如超声辐射五羰基铁化合物液体，得到几乎完全非晶化的铁。液体气泡的形成、生长和消失与极快的加热和冷却过程有关。

• p. 508 •

### 9.2.9 不同制备技术的玻璃生成范围和玻璃结构

一些研究人员比较了采用不同形式的液相急冷、气相急冷和 SSAR 方法制备非晶态合金的成分范围。一个很好的例子是 Co-Zr 系统，如图 9-5 所示(Gaertner 和 Bormann，1990)。初步的归纳表明(Schwarz，1988)，熔体旋甩法适于接近深共晶成分形成非晶相，机械合金化(和其它方法)利于化合物成分形成非晶相，这与理论结果一致。深共晶的作用将在下一节讨论。

大多数研究人员发现无论非晶相以何种方法制成，它们的性能(如经常测试的晶化温度)几乎是一样的(Schultz 和 Hellstern，1987)。对玻璃的拓扑精细结构很敏感的贮氢能力也有相似的结果。利用 X 射线散射获得的径向分布函数(见第 1 卷第 4 章和第 9 卷第 4 章)所进行的进一步判断同样表明，熔体急冷和机械合金化的玻璃结构是相似的(见图 9-6)。另一个很重要的实验是检测某一温度范围的粘滞流动。对于成分接近 $Pd_{80}Si_{20}$，采用熔体急冷和溅射技术制备的玻璃已进行了研究，在远低于 $T_g$ 温度下的流动性能十分相似(Volkert 和 Spaepen，1990)。

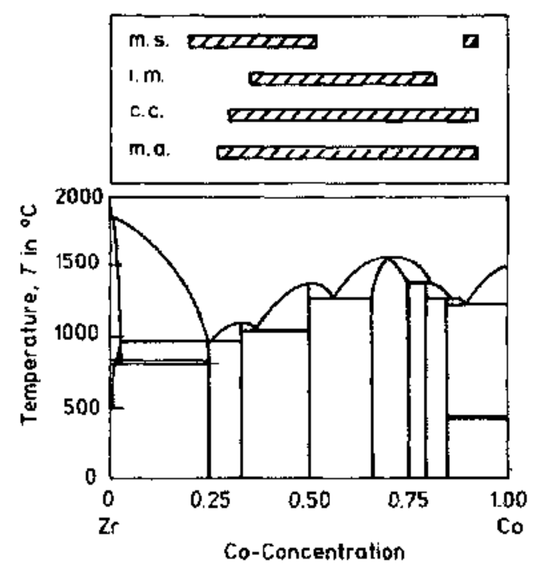



图 9-5 实验中观察到的 Co-Zr 系统用熔体旋甩(m.s.)、离子混合(i.m.)、共凝结(c.c.)、机械合金化(m.a.)方法时的非晶化成分范围[转取自文献,见 Gaertner 和 Bormann(1990)]

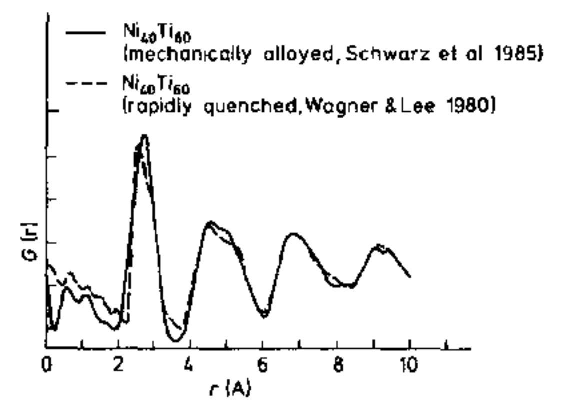



图 9-6 用机械合金化(实线)和快速固化(虚线)法制备的非晶相 $Ni_{40}Li_{60}$的约化原子对的径向分布函数 $G(r)$(见 Schwarz 和 Nash,1989)

## 9.3 可非晶化的合金系统

### 9.3.1 金属玻璃的分类

金属玻璃系统大致分为 5 类,见表 9-1。主要的两类是 1 和 2;最初的研究多数集中于金属-类金属玻璃系统,即第 1 类,它们是采用快速凝固获得的第一批金属玻璃,也是最有用的一种。但是最近,研究的焦点已移向金属-金属玻璃(这倒不是因为它的应用性,而是因为这种玻璃易于进行理论解释)。金属-类金属玻璃最容易用快速凝固法制成,其中有两种玻璃($Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$和 $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$),如果采用适当的方法抑制表面异相成核,甚至冷却速率低至 $1K \cdot s^{-1}$时也能形成(见 9.4.5 节)。

· p. 509 ·

**表 9-1 可生成玻璃的合金系统分类**

| 类别 | 代表系统 | 典型成分范围(at%) |
|---|---|---|
| 1. $T^2$ 或贵金属+类金属(m) | Au-Si, Pd-Si, Co-P, Fe-B, Fe-P-C, Fe-Ni-P-B, Mo-Ru-Si, Ni-B-Si | 15—25m |
| 2. $T^1$ 金属+$T^2$(或铜) | Zr-Cu, Zr-Ni, Y-Cu, Ti-Ni, Nb-Ni, Ta-Ni, Ta-Ir | 30—65Cu 或 $T^2$,或更小的成分范围 |
| 3. A 金属+B 金属 | Mg-Zn, Ca-Mg, Mg-Ga | 无固定的成分范围 |
| 4. $T^1$J 金属+A 金属 | (Ti,Zr)-Be, Al-Y-Ni | 20—60Be, 10Y-5Ni |
| 5. 锕系元素+$T^1$ | U-V, U-Cr | 20—40$T^1$ |

A 金属:Li,Mg 族;B 金属:Cu,Zn,Al 族。$T^1$:轻过渡族金属(Sc,Ti,V 族);$T^2$:重过渡族金属(Mn,Fe,Co,Ni 族)。该表是根据 Polk 和 Giessen(1978)发表的结果。

第 3 类和第 5 类是一些罕见的情况，人们对它们的兴趣很小。以前人们对于第 4 类的关注程度也是如此(含 Be 的玻璃曾一度因能用作低密度、高强度的补强带而引起广泛重视，但由于 Be 对健康有害，这一研究大大降温)。但是人们对第 4 类的关注程度由于最近发现的富 Al 玻璃而发生变化，现已发现许多种富 Al 玻璃(Inoue 和 Masumoto，1990；He 等，1988)。对于第 1 类和第 4 类玻璃，主要研究的是三元系统。第 2 类玻璃，主要是二元系统。对于第 3 类玻璃，除了快速凝固方法以外，几乎所有玻璃形成方法都被用来进行研究。

金属-类金属玻璃通常是小的溶质原子溶解在大的金属原子中。为了最大限度地利于玻璃的形成，类金属原子的浓度通常在 20at. %左右，且有时可能不止一种。在早期，Polk (1972)认为这种易于形成玻璃的现象是由于类金属原子"填补"在 Bernal 紧密无规堆积结构(一种早期的金属玻璃结构模型)的空隙里，从而使结构稳定，不易晶化。这一常被引用的观点受到了 Gaskell 的批评。他对 Bernal 结构的仔细的研究表明，该结构中并无足够大的空隙来容纳大部分类金属原子。而他的这一反对意见又受到 Turnbull 的观察结果的质疑，Turnbull 的研究表明，类金属原子的有效尺寸依赖于将它溶解的金属原子的性能。关于这一问题 Gaskell 有进一步的讨论(第 9 卷第 4 章)。

这里简要介绍一下新型富 Al 玻璃。Cahn(1989)概述了这种玻璃独立地在法国、美国和日本被发现并随着基础理论和实际应用的研究而发展的历史。其中一种玻璃，具有很吸引人的性能(高强度、高韧性及重量轻)，它的典型成分为 80at. %的 Al 和 10at. %的过渡族金属，如 Ni，Co 或 Fe 及 10at. %的稀土金属如 Y，Ce 或 La。至今已发现了一些成分复杂的合金，如 $Al_{69}Cu_{17}Fe_{10}Mo_1Si_3$，但是人们正力图寻找可实用的合金。日本和美国的研究人员发现，虽然铝与稀土的二元组合可形成玻璃，但玻璃形成范围很窄，加入第三种元素(过渡族金属)可拓宽其玻璃形成范围。

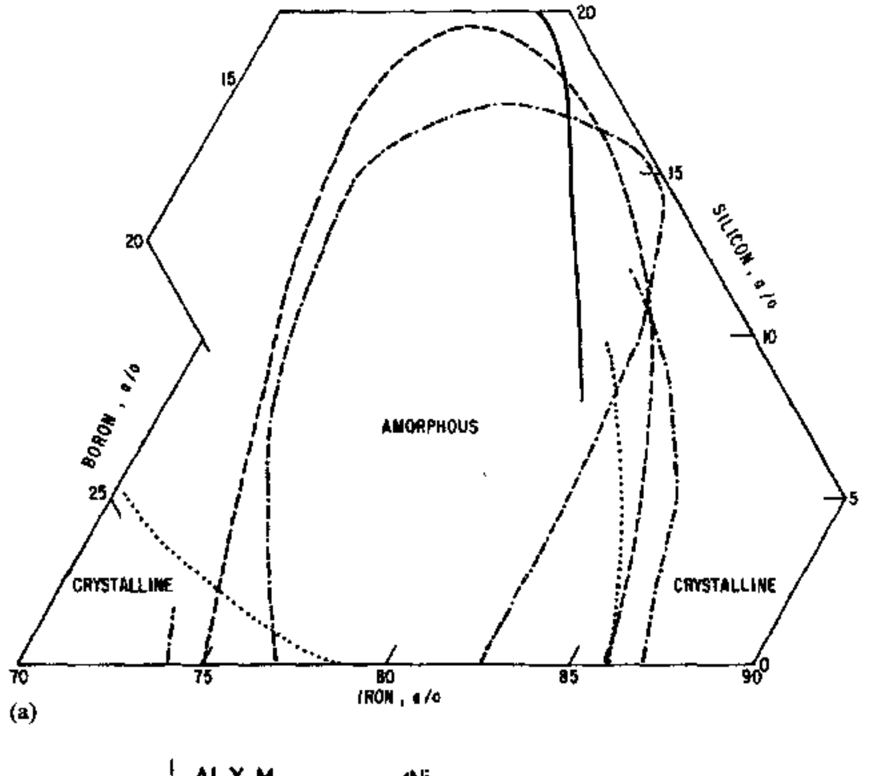
• p. 510 •

### 9.3.2 玻璃形成的成分范围

对于一给定合金系统，玻璃形成的成分范围依赖于冷却速度(对于快速凝固而言)。如图 9-5 所示，使用不同技术，玻璃形成的成分范围差别很大。测试绝大多数针对二元系统，但也有些三元系统。图 9-7 为铁磁性 Fe-Si-B 玻璃系统和 Al-Y-M 玻璃系统的测试结果(未给出冷却速率)。通常采用气相急冷方法可拓宽玻璃形成的成分范围，这是因为气相急冷的有效冷却速率远高于液相急冷。

### 9.3.3 玻璃形成判据

对于采用辐照或机械研磨金属化合物、机械合金化金属元素或互扩散技术，非晶态合金生成的可能性的判定标准已分别在 9.2.7、9.2.6 和 9.2.5 各节中论述过。这里我们集中讨论快速凝固法。我们常用于解释和表达的术语是玻璃形成能力(glass forming ability)即 GFA。通常 GFA 指将熔体变成玻璃的一个重要参数——临界冷却速率 $R_c$，如果这一临界速度是在快速凝固方法如熔体旋甩方法的冷却速率范围里(约为 $10^7 K \cdot s^{-1}$)，那么合金可通过该过程玻璃化。如果理论值 $R_c$ 高于此冷却速率，采用更快的急冷过程如激光脉冲产生的皮秒急冷过程，可得到高达 $10^{12} K \cdot s^{-1}$的冷却速率，也只能形成少量的玻璃(Lin



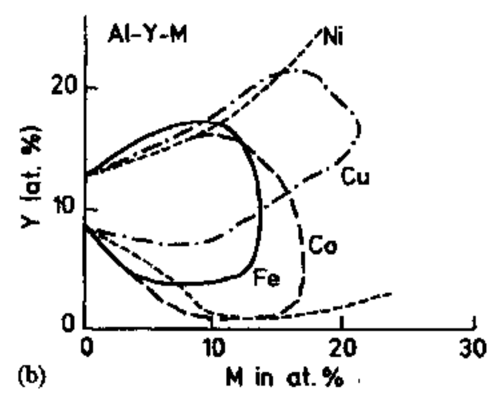




图 9-7 快速凝固三元合金的玻璃形成范围。(a)Fe-Si-B 合金(Luaborsky 等,1979)玻璃形成范围的 5 种不同实验估计值;(b)Al-Y-M 合金,其中 M 代表 Cu,Co,Fe 或 Ni(Inoue 和 Masumoto,1990)

和 Spaepen,1984)。如我们前面所看到的图 9.2,在熔体急冷过程中冷却速率不是恒定的,因此理论上的 $R_c$ 应是代表在平衡凝固点或略低于平衡凝固点处的最大实验值。

Motorin(1983)通过一些已知物理参数计算了过冷纯金属熔体的均匀成核速率。对于 Ag,Cu,Ni 和 Pb,最小冷却速率在 $10^{12}$—$10^{13}$K・$s^{-1}$范围内,这也说明了为什么无法通过熔体急冷来使纯金属玻璃化。甚至用皮秒激光淬冷也无法达到此目的。因此 GFA 判据实际上只能针对合金。

为什么有些合金系统可以玻璃化而另一些合金系统则不行?决定玻璃形成成分范围的因素是什么?解释这些问题的观点和方法多得令人感到困惑。玻璃形成判据有很多,但各种观点的持有者尚未达成共识。

・p.511・

为了解决这一难题,Polk 和 Giessen(1978)作了大胆的尝试。Ramachandrarao(1984)对这些标准的发展进行了全面总结。Cahn(1984)、Hafnerll(1986)和 Massalaki(1986)给出

了更有针对性的处理方法。我们这里只简略地介绍一下。

尽管有些理论学家认为这一观点是错误而幼稚的，但是毫无疑问，原子尺寸是惟一决定 GFA 的主要因素。要形成玻璃，熔体中原子的 Goldschmidt 半径要相差得足够大。这一观点的由来可追溯到 Mader 等(1967)关于气相急冷的经典研究。他们认为：半径的临界失配度为 15%，这一数值从此被广泛接受。此判据可以称作反 Huke Rothery 判据，因为 Hume Rothery 的著名定律认为，在端点合金相中形成成分较宽的固溶体失配度不超过 15%。Mader 采用晃动盘子里不同尺寸的木球来模拟玻璃的生成，并发现原子半径要相差足够大才能阻止"结晶"发生；随后，Simpson 和 Hodkinson(1972)用大量直径约 1mm 的肥皂泡进行模拟，这种方法可以更好地模拟原子间相互作用力，同样，他们发现临界失配度约为 15%。

• p. 512 •

下一步是绘制 GFA 图，图中原子半径失配作为一个轴、衡量键合强度的指标如混合放热值或气化热为另一轴，假设强的原子间键合使结晶困难。Geissen(1981)的工作是这方面的尝试之一。这些图表明键合强度确实起一定作用，但与尺寸失配相比它只是一个"较弱"的影响参数。

Egami 和 Waseda(1984)对半径失配方法进行了非常重要的发展，随后 Egami 和 Aur (1987)根据同一思想对它进行了改进。他们对计算玻璃或晶态固溶体中单个原子尺度上的微观应力水平感兴趣。简而言之，他们发现在玻璃中，随着溶质浓度的变化，局部应力的波动和整体应变能(对弹性模量归一化处理)的变化不大；但在晶态相中应变能随溶质浓度的增大而稳定增大。这样，当溶质浓度超过一个临界值时，玻璃比晶相更易形成，由此不但可以计算 GFA，而且可以计算玻璃形成的成分范围，结论是 $C_B^{min}(V_A - V_B) \approx 0.1$，其中 $C_B^{min}$ 为形成玻璃时溶质 B 在 A 中的最小浓度，$V$ 为原子体积。对于许多系统，实验结果与该结论吻合得很好，但是采用通常的熔体旋甩急冷方法，冷却速率不一定能快到满足 Egami 和 Waseda 的标准。如图 9-8 所示，对于 Ni-Nb 系统，在图的下部给出了采用 Egami 和 Waseda 的标准所获得的结果和采用三种不同实验方法确定的玻璃形成成分范围。那些"较快"方法与理论标准吻合得很好。这是第一个能够解释玻璃形成成分范围的理论，与那些只能解释各个玻璃形成合金系统特殊性的理论不同。

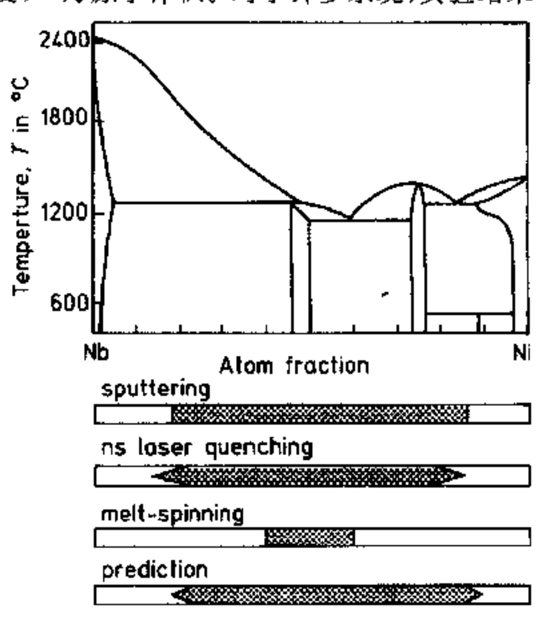



图 9-8 Ni-Nb 相图和用三种不同方法(有效冷却速率逐渐减小)实验确定的玻璃形成成分范围，以及根据 Egami 和 Waseda 理论预测的玻璃形成成分范围

• p. 513 •

另外还出现了几种基于原子体积的热力学理论。其中之一是 Ramachandrarao (1980)提出的，他根据对液态 Vegard 定律的偏离估算了与理想熔体的偏离程度，从理论与实验对比上得出结论：与理想熔体具有大的偏差的熔体，也就是说具有很

小的原子体积的熔体，易于形成玻璃。这一结论可以用具有小原子体积(熔体中允许原子迁移的自由体积很小)的熔体的黏度较大来解释。Yavari 等(1983)独立地得出相似的观点，他们建立的经验理论认为：熔化过程中比体积变化为零(或为负)有利于在随后的快速凝固时形成玻璃。实际上，他们的理论是：如果晶相比生成它的熔体致密，那么晶相在生长过程中会将自由体积排入熔体中，从而使黏度降低，这样晶体生长就成为自催化过程。相反，如果晶相密度小，则将提高熔体黏度，有利于玻璃生成。

理论物理学家发展了几种使 GFA 合理化的模型，其中最著名的是 Nagel 和 Tauc (1977)提出的。他们认为如果随成分变化的电子能量处于局域的亚稳极小值，有利于玻璃的形成。他们还表明，如果对应于弥散的 X 射线散射曲线第一个强峰的结构因子 $K_P$ 符合 $K_P=2k_F$ 关系(其中 $k_F$ 是处于费米能量的波矢量)，那么此时电子能量处于局域极小。几种大家熟悉的玻璃如 Au-Si，Au-Ge 和 Co-P 系统，精确地符合此判据。但也有例外，如一些 Cs-O 和 Rb-O 系统的不透明玻璃。这种利用伪势能理论的方法近年来被广泛采用，但详细的讨论超出了本书的范围。若读者想进一步了解，可参照 Hafner 的综述(1981，1986)。正如我们下面将看到的，Hafner 提出了用于估计未知玻璃的玻璃转化温度的理论，提供了一种新颖的估计 GFA 的方法。

有关阻碍晶相成核的理论主要有两种形式。第一种是基于均匀成核速率计算的模型(对于这类模型，非均匀成核是否起作用是问题的关键)。其中常用的方法是由 Davies (1976)提出的。他采用了 Uhlmann 提出的等温结晶动力学理论，计算了能躲过时间-温度-转变曲线的“鼻尖”的临界冷却速率(“鼻尖”处是在远低于热力学结晶温度下的用于均匀成核的最短时间)。这里主要的困难是估计过冷熔体的黏度，但有一些经验关系可用来进行粗略估计(Battezzati 和 Greer 对已知的熔融金属和合金的黏度进行了细致的分析，1989)。图 9-9 给出了用这种方法计算的临界冷却速率，图 9-10 说明了 $R_c$ 的计算值如何随相图上的成分而变化。从图 9-10 中可以看出，正如许多人所指出的和根据 Davies 理论，$T_g/T_f$ 比值($T_g$ 是玻璃转变温度，$T_f$ 为热力学凝固温度)是决定 GFA 的特性的一个重要参数，这是因为 $T_g/T_f$ 是与避免结晶有关的纯动力学因素。该比值越低，熔体在达到过冷之前的黏度也越大，结晶也越困难，因此提高了 GFA，降低了 $R_c$。

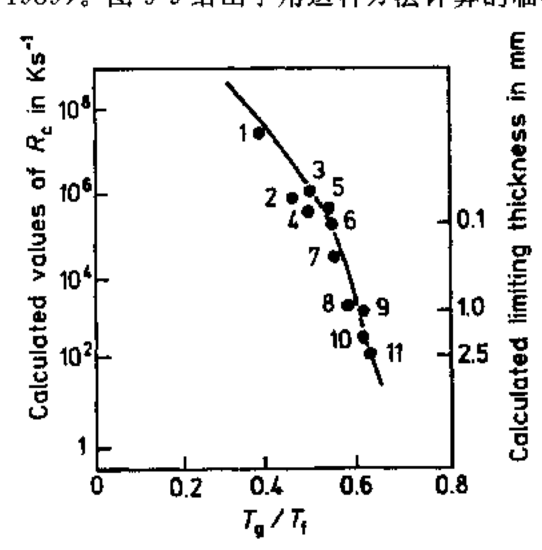



图 9-9 若干系统的玻璃形成临界冷却速度($R_c$)的计算值(带的厚度在一定范围内)。(1)$Fe_{89}B_{11}$；(2) $Au_{78}Ge_{14}Si_8$；(3)$Fe_{83}B_{17}$；(4)$Fe_{41.5}Ni_{41.5}B_{17}$；(5)$Co_{75}Si_{15}B_{10}$；(6)$Fe_{79}Si_{10}B_{11}$；(7)$Fe_{80}P_{13}C_7$；(8)$Pd_{82}Si_{18}$；(9)$Ni_{63}Nb_{37}$；(10)$Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$；(11)$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$(Davies，1978)

· p. 514 ·

根据 J. W. Cahn(1980)的一篇有关亚稳态热力学的论文发展出一个偏重于热力学考虑的方法。此法中，$T_g$ 与 $T_0$ 的相对值的作用更清楚了；其中 $T_0$ 是同成分的固体和液体具有相同自由能时的温度。如果 $T_g>T_0$，容易形成玻璃，这就意味着在到达无成分变化的凝固发生(无长程扩散)的温度前，熔体的硬化(也被称溶质的陷落)成为可能。Massalski

(1986)的综述文章清楚地阐明了这种方法的含义，在同时期的文章中(Massslski 和 Woychik，1985)，他们采用这种方法具体分析了 Cu-Ti 体系的 GFA。问题是，在玻璃实际生成之前，它的 $T_g$ 是不知道的。因此 Hafner(1983，1986)计算玻璃转化温度的方法就显得十分有意义。在图 9-11 中，给出了 Ca-Mg 系统的 $T_0$ 的计算值和 $T_g$ 的两个估计值，其中 $T_g$ 的上限值是根据"熵危机"或 Kauzmann 模型计算的，下限值是根据自由体积模型计算的(进一步的解释，见 Hanfer(1983))。另外图中还给出了两种冷却速率下的玻璃形成成分范围的理论值；这里判据 $T_g>T_0$ 是一个主要考虑因素，实验与理论值相当吻合。另一关于在共晶点成分附近的金属玻璃形成的详细热力学分析见 Highmore 和 Greer(1989)的论文。

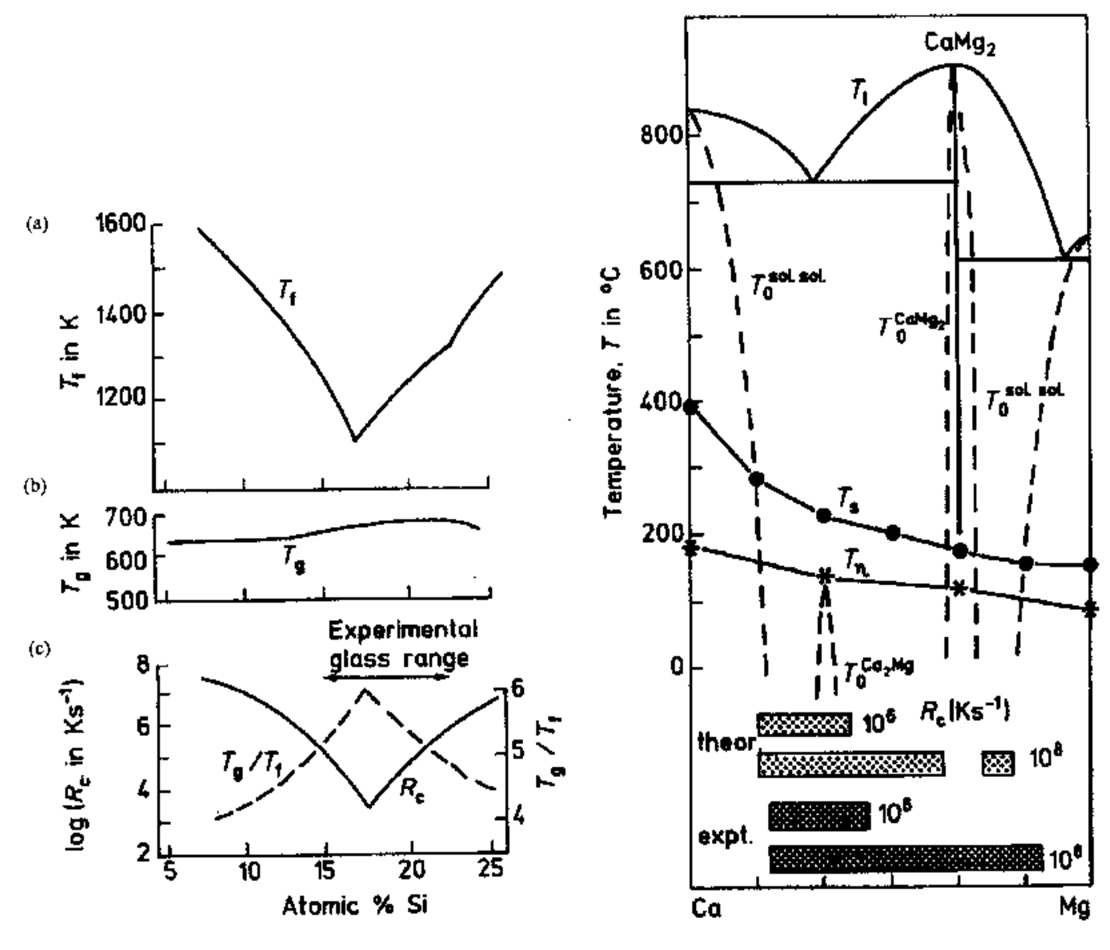



图 9-10 Pd-Si 合金的平衡凝固温度($T_l$)、玻璃转变温度($T_g$)、比值 $T_g/T_l$ 和临界冷却速率 $R_c$ 的计算值

图 9-11 Ca-Mg 合金系统计算所得的相图，有 $T_0$ 和 $T_g$ 的上限及下限值，并给出了玻璃形成范围的理论值和实验值

· p. 515 ·

另外一些理论是基于金属熔体成分不均匀、含有簇团的假设建立的。这种成分簇团的存在利于晶相成核，缺少成分簇团利于玻璃生成。相反，短程有序度(SRO，成分簇团的反面)随着玻璃温度的降低而升高(虽然这一点无实验依据)，这一点如晶相固溶体中的情形一样，因此短程有序能提高 GFA(见 Wagner 关于金属玻璃 SRO 的研究，1986)。至少已经确认在 Cu-Ti 系统中玻璃的 SRO 比生成它的熔体要高(Sakata 等，1981)。确有证据表明

一些 Cu-Ti 合金在熔体中产生簇团，而玻璃具有 SRO。这一领域的研究有许多报道，但不少报道相互矛盾，进一步的细节可参见 Ramachandrarao(1980，1984)。

更进一步的发展是用 CALPHAD 方法(CALculation of PHAse Diagram 一相图的计算)根据第一定律来计算相图的一部分，在这部分中过冷熔体(即玻璃)的自由能远低于端点相，但略高于中间相。这种方法最初的成功应用见 Saunders 和 Miodownik(1986)的论文。Nash 和 Schwarz(1988)用这种方法对 Ni-Ti 系统进行了细致的研究。Zöllzer 和 Bormann(1988)也对 NiTi 进行了研究，他们在 613K 对 a-NiTi 进行了 E. M. F. 测量以获得自由能的理论估算值。a-Cu/Zr 相的自由能根据现有的热力学数据通过最小二乘法计算得到(Bormann 等，1988)。

最后我们回到比较简单的"品质图"方法，这种方法成功地用于 GFA 的合理化。Donald 和 Davies(1978)很早就指出了将 GFA 与一些包含 $T_g$ 的量(如 $T_g/T_l$)联系起来的弊端，因为 $T_g$ 在该玻璃生成和被研究之前是不知道的。他们提出，一个好的 GFA 的衡量方法应测量合金熔体的平衡结晶温度在理想值之下被抑制的程度，他们的计算是通过组元金属的凝固点的线性内插获得的。后来 Whang(1983)考虑为满足固态下一种金属在另一种金属中的大范围固溶的要求，对这种方法进行了进一步的发展。这一点最必要的，因为高的固溶度会减小 $T_0$-成分曲线的斜率(如图 9-11 所示)。Whang 创建了"品质图"，图中一坐标轴为 $T_{LR}$值，$T_{LR}=\Delta T/T_{L0}$，其中 $\Delta T$ 为合金的理想凝固点($T_{L0}$)差值，另一坐标轴为 $C_{er}$，它是在共晶温度时小含量组元在主要组元中的溶解度的一种简单度量。$T_{LR}$值高意味着液相线将被强烈地抑制，低的 $C_{er}$值说明 $T_0$-成分曲线的斜率高，这两情况都利于玻璃的生成。实际上，这种图还清楚地给出了玻璃形成合金和非玻璃形成合金的边界。Dubey 和 Ramachandrarao(1990)发展了 Whang 的模型，进行的研究表明，许多共晶相图都表现出 GFA 的非对称性，即共晶点两侧成分玻璃形成能力不一样，一侧较另一侧容易。图 9-8 所示的熔体旋甩法的玻璃形成成分范围也说明了这一点。

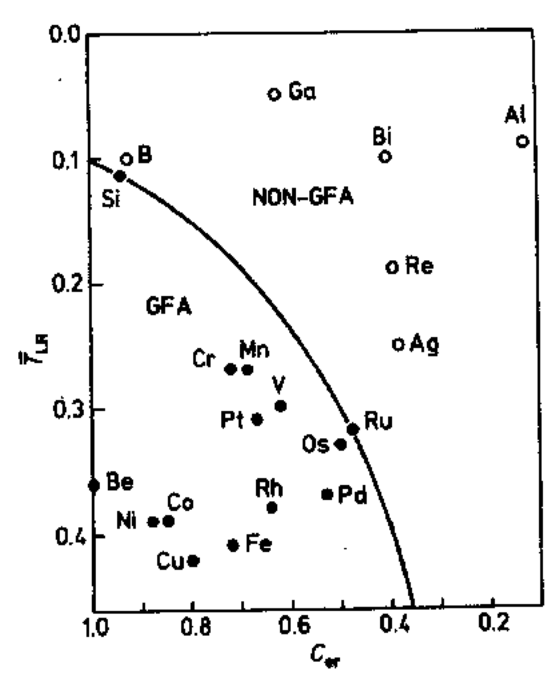



图 9-12 一些 Zr-M 合金的 Whang 图，实线为玻璃形成和非玻璃形成的边界(Tendler，1986)

• p. 516 •

Tenlder(1986)运用 Whang 的理论进行的研究表明，根据 Whang 的判据判定为易形成玻璃的 Zr-基合金的扩散系数大，这种合金以前有特殊的用途(Warburton 和 Turbull，1975)。图 9-12 给出了 Tendler 有关 Zr-M 合金的一个品质图。所有扩散系数高的合金(Zr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu 和 Be)都是玻璃形成体。对于扩散系数大的合金，溶质原子必须比溶剂原子小得多(细节请见 Tendler 的论文)，这一点也有利于 GFA。实际上若干年前，Turnhull(Turnbull，1974)就将高的 GFA 与高的扩散系数联系在一起。

以上这些理论虽然不是有关玻璃形成系统和成分范围的全部，但或许已让人感到

困惑的是，它们看起来是相互矛盾的。实际上，这些理论毫无疑问地存在着内部联系，Whang 的热力学方法(与端点相固溶度有关)和 Tendler 的扩散系数理论之间的联系即快扩散与 GFA 的相关联之处在于：固溶度与快速扩散均与原子尺寸比有关。甚至连 Nagel 和 Tauc 及 Hafner 的电子判据也与其它理论相关，例如 Ramachandrarao 和 Yavari 的自由体积方法。我本人的观点是，原子尺寸这一简单的几何参数会被证实为主要判据，它在许多方面与其它判据相辅相成。

• p. 517 •

### 9.3.4 硅

金属玻璃与氧化物玻璃的转变过程相似，从液态转变到玻璃态为一连续、不间断过程。原子构型随冷却过程中的温度而变化，冷却速率的快慢视材料类型而定，当到达扩散无法维持平衡构型的温度范围时，非平衡态构型就被"冻结"了，这就是玻璃转变范围。"冻结"被打上引号，这是因为玻璃转变过程根本不像实际的冻结过程，实际的冻结过程是在一特定的平衡温度下发生的一级相变过程，在该温度下液态与晶态吉布斯自由能相等。而玻璃转变温度(用温度范围更为合适)是冷却速率的函数，是由动力学而不是热力学决定的(见第 3 章)。当然，加热玻璃时玻璃转变(软化)温度也是变化的，而晶体的熔化是在一个特定的平衡温度下发生的。

我们这里将简单地讨论一下硅，因为它使凝固与玻璃形成、熔化和软化之间原本简单明确的区别变得模糊了。晶态硅不是金属，严格讲来不属于本章的范围，但是熔体硅却有金属性。非晶态硅与液态不同，而与晶态形式相同，具有共价键性。非晶态硅也可通过液态硅的超快皮秒脉冲淬火来获得(Liu 等，1979)，但比较困难。更常用来形成 a-Si 的方法是离子注入，尤其是自偏压离子轰击(这一方法有些独特之处，例如所形成的晶体取向依赖于初始晶态硅的取向；Yater 和 Thompson，1989)。根据对 a-Si 层的微量热测量，Spaepen 和 Turnbull(1979)及 Bagley 和 Chen(1979)都认为 a-Si(同样 a-Ge)在加热时经一级熔化过程变为金属液体，这一大胆的假说意味着只有在多年之后才能测量非晶相的熔化潜热，即只有当测量 Si 膜的电导率和反射率的变化值可行的时候(例如 Thompson 等，1984)才行，这是因为 a-Si 和 1-Si 的键性有很大的不同，它们的电学和光学性能也有很大的差别。通过这种方法，1978 年所提出的 a-Si 在一特定温度下熔化的推断得到了证实，并且这一温度比 c-Si 的熔点低 200K 以上。实验发现 a-Si 在 225±50K时熔化。Poate 等对这些实验和理论计算进行了很好的总结(1987)。

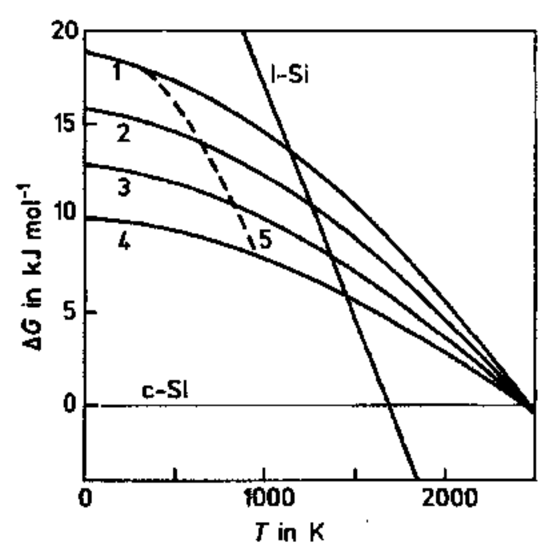



图 9-13 利用从 Raman 谱上得到的应变自由能计算得到的 a-Si(曲线 1—5)和 1-Si 的等压吉布斯自由能与 c-Si 自由能的比较结果。从曲线 1—4 代表 a-Si 热弛豫温度逐渐升高。曲线 5 是无弛豫的 a-Si 曲线，但是在制备 a-Si 时，使它在每一温度下达到弛豫平衡态(Sinke 等，1988a)

然而，如果认为 a-Si 的熔点是热力

学上确定不变的，那就大错特错了。因为 a-Si 的结构是不确定的，可通过弛豫退火而改变。图 9-13(Sinke 等，1988a)给出了 a-Si 和 l-Si 的一系列自由能曲线，从中可以清楚地看出，弛豫程度不同，两者自由能曲线相交处对应的温度也大不相同，因此熔点也应有同样的变化。实际上，如果 a-Si 在每一温度下达到理论弛豫极限(图中曲线 5)，那么它的自由能曲线应先与 c-Si 曲线相交，后与 l-Si 曲线相交，因而在这种假定情形下，a-Si 根本不应熔化，而是直接晶化。因此 a-Si 的熔点(转化温度)是变化的，这一点与普通玻璃相似。有关 a-Si 弛豫的进一步讨论见 9.4.2 节。

• p.518 •

## 9.4 扩散、弛豫和结晶

当非晶态固体金属玻璃被加热到足够高的温度时，组成原子开始扩散。这就使得非晶态结构发生弛豫并变化到理想凝固态液体结构。如果扩散足够快，非晶态结构开始晶化。本节将讨论这三个相关现象。

### 9.4.1 扩散

首次关于金属玻璃原子扩散的实验研究是在 1978 年(Chen 等，1978)。这项研究之所以起步较晚是因为实验测量上的困难。金属玻璃在扩散退火过程中一定要保证无结晶过程发生，这实际上意味着扩散样品的透入深度只能有零点几微米。普通的依靠机械横切而取样和化学分析的方法是行不通的，研究人员大多采用卢瑟福背散射(在 Chen 等最初研究中采用)、离子腐蚀结合放射性测量、二次离子质谱、核反应分析和多层膜的 X 射线衍射方法。这些方法可测量小达 $10^{-20}$—$10^{-26}m^2 \cdot s^{-1}$的扩散系数。在过去的几年中，有关这方面的文章发表了一百多篇，但我们这里只对一些已得到普遍公认的主要结论进行简述。有关详细的内容可参见 Cantor(1986)、Cahn (1986)、Mehrer 和 Dorner (1989) 及 Cahn(1990)的综述文章。

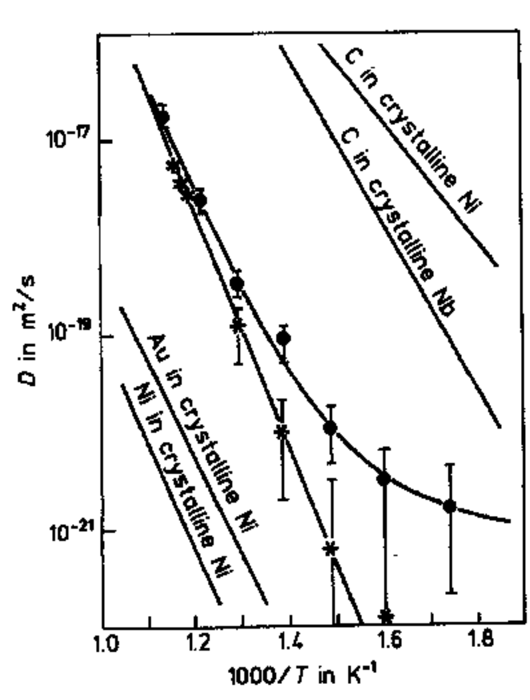



图 9-14 $^{11}B$ 在 $Ni_{60}Nb_{40}$玻璃中的扩散系数，●未经弛豫处理，* 在 878K 下经 420s 弛豫处理(Kijek 等，1986)

• p.519 •

图 9-14 给出了一系列 B 原子在 Ni-Nb 玻璃中扩散系数的实验值(Kijek 等，1986)。利用$^{11}B(p,\alpha)^{8}Be$ 核反应，对于某一特定的质子能量，此反应发生很强的共振，通过改变探测光束的能量，可以确定在距表面很浅的不同深度处 B 原子浓度。很明显(如 Chen 等 1978 年首次发现的)，弛豫退火使扩散系数变小。其它研究测定了扩散系数减小过程的动力学，结果表明，扩散系数的减小量存在一饱和值，并且在退火过程中当原子体积减小，即自由体积减小时，扩散系数变小(Chason

和 Mizoguchi，1987；另见 Cahn 的讨论，1990）。如图 9-14 所示，弛豫之后，扩散系数随温度的变化符合 Arrhenius 关系，这一点令人感到意外，因为这一过程具有确定的活化能说明所有原子的迁移要克服相同的势垒，而这在玻璃中是不可能的。Frank 等（1988）及 Mehrer 和 Dorner（1989）对有关现有金属玻璃扩散理论中所存在的不足之处进行了评述。
• p. 520 •

有关金属玻璃扩散理论中已被公认的基本观点是扩散过程对扩散原子和溶剂原子的相对尺寸很敏感。Sharma 的大量研究证明了这一点（Sharma 等，1989），前面提到的 Greer 等（1990）有关 Zr 和 Ni 原子在 a-Ni-Zr 中扩散系数的非对称性也清楚地证实了这一点。图 9-15 给出了这些研究的结果。这使我们想起了金属晶体中原子的扩散行为，金属玻璃的扩散系数对原子尺寸敏感这一特点特别显著，这使我们无法确认扩散过程是由空穴作为中间媒体进行的还是一种基本填隙过程。最近通过在静水压条件下对扩散的直接测量，对金属玻璃扩散的活化体积的研究（Limoge，1990）结果证明了空穴机制。而且，弛豫导致的扩散系数减小与自由体积的减少紧密相关，这也证明了“空穴”在扩散中起重要作用。众所周知，H 在金属玻璃中的快速扩散是填隙机制，但是同样值得注意的是少量的大尺寸空隙成了氢原子的“陷阱”，因此氢在金属玻璃中的扩散系数对氢浓度十分敏感（例如，Kirchheim 等，1982；Kirchheim，1988；Kirchheim 等，1991），这一点在其它扩散原子中尚未发现。这种大尺寸的自由体积应该是被认作空穴还是空隙实际上只是一个词汇的选择问题；因此看起来有关金属玻璃的扩散应该被认为是填隙过程还是空穴机制的激烈争论成了庸人自扰。有一点勿庸置疑，自由体积在确定扩散系数中起重要作用。

最近的一项研究（Faupel 等，1990）表明，对于富 Co 金属玻璃，气压对 Co 的扩散系数

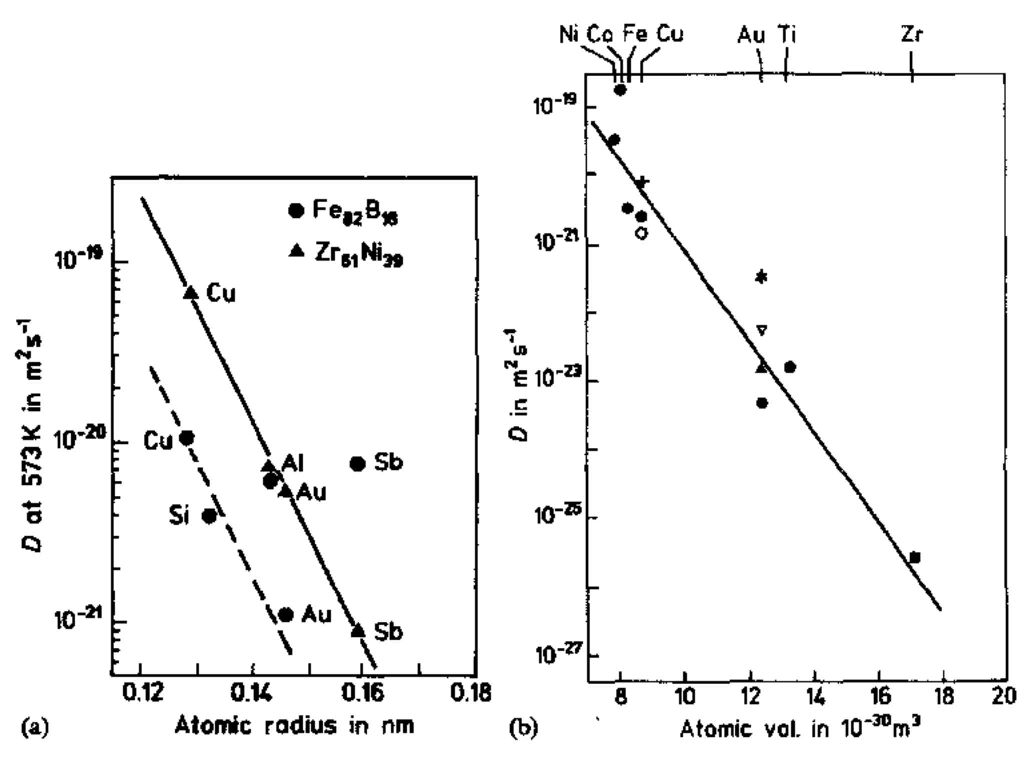



图 9-15 (a)不同的金属原子在两种玻璃中的扩散系数同原子半径的关系（Sharma 等，1989）；(b)Ni 含量为 50—65%范围的 Ni-Zr 非晶相中不同金属原子的扩散系数与原子体积的关系（Greer 等，1990）

没有影响，并且同位素效应的影响也很小。这一结果表明扩散不是通过热平衡中的准空位进行的，而是通过大约 10 个原子协同运动这种机制而进行的。

一个著名的研究金属玻璃扩散的理论方法是建立在扩散是通过原子尺度大小的空穴而进行的这一观念上的。Buschow(1984)应用 Miedema 的方法估算了多种金属玻璃的空穴生成能，他的研究表明结晶温度与空穴生成能成正比变化，当空穴生成能增大时，玻璃的晶化温度升高(他认为与较小组元原子尺寸相同的空穴的扩散是一个重要的变量)。对于晶体空位，空穴形成能大意味着空穴浓度小，给定温度下的扩散系数小，因此晶化作用就不活跃。Barbour 等(1987)通过计算每种玻璃中与较大组元原子尺寸相同的空穴形成能得出结论：通过互扩散 SSAR 机制形成非晶态合金的难易程度取决于较大和较小尺寸空穴的生成能差值，这当然与组元原子的尺寸差有关。正如我们所看到的，大的原子尺寸差意味着大的扩散系数差值。图 9-16 给出了 Barbour 等的计算结果。

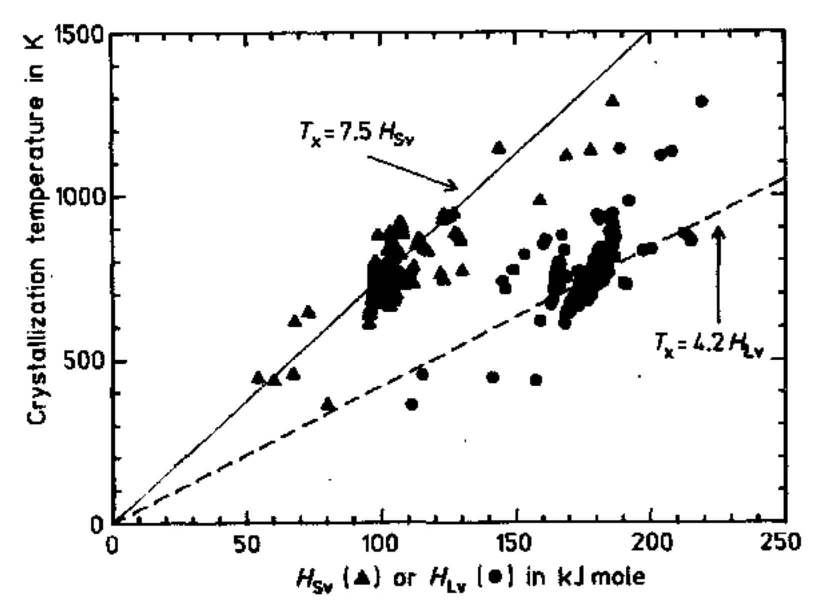



图 9-16 各种过渡金属非晶态合金的晶化温度与大尺寸原子相当的空穴生成能($H_{Lv}$)的计算值和与小尺寸原子相当的空穴生能($H_{Sv}$)的计算值的关系(Barbour 等，1984)

正如我们上面所看到的，在某些固态非晶化机制中扩散是一个必不可少的过程。尽管我们还不知道互扩散形成的非晶态合金层所处的弛豫状态，但是有一点毫无疑问是十分重要的：以生长动力学测量值为基础所计算的 Ni/Zr 合金层中的扩散系数(Rubinard Schwarz，1989)与 Ni 在熔体急冷制备的 Ni/Zr 玻璃中的扩散系数的测量值的活化能大不相同(前者为 1.01 eV/atom，后者为 1.45 eV/atom)。有关熔体急冷和 SSAR 非晶态合金的扩散系数的进一步比较是一个令人感兴趣的问题。

• p. 521 •

弛豫不一定总是使非晶态固体的扩散系数下降，a-Si 就是一个例外。最近的一项研究(Polman 等，1990)表明，弛豫退火可使 Cu 在离子注入形成的 a-Si 中的扩散系数提高 2—5 倍。解释是：离子注入 a-Si 中含大量缺陷(点缺陷及其集合体)，这些缺陷"锁住"了 Cu 原子；弛豫过程使许多缺陷受到破坏而消失，从而提高了 Cu 的迁移率。这里自由体积的影响似乎成了第二位的因素。

### 9.4.2 弛豫

正如我们已经看到的，在晶化温度下对金属玻璃进行退火减少了自由体积，从而降低了自扩散系数(a-Si 除外)。自由体积的减少影响许多其它物理和机械性能，本节将简要讨论物理性能的变化，弛豫引起的脆性将在下节讨论。所有的氧化物玻璃都类似；例如，当光学玻璃在玻璃转化温度附近退火时，它的折射率稳步变化。氧化物玻璃的弛豫问题在本卷的第 3 章中讨论。

• p. 522 •

表 9-2 列出了已被广泛研究的弛豫过程中金属玻璃性能的变化，该表为 Cahn(1983)对 Egami 书中的有关内容进行修定的结果。当退火温度循环变化时，有些性能的变化基本上是不可逆的，而有些基本上是可逆的；但最近的研究表明，没有哪一种性能的变化是完全可逆的或完全不可逆的。因此与自由体积变化直接相关的长度变化尽管几乎是不可逆的，但最近的研究仍表明，长度的变化中有一小部分是可逆的(Huizer 和 van den Beukel，1987)。有关弛豫诱发的这两种类型的变化的主要不同之处最早是由 Egami (1981)提出的。他给出了拓扑短程有序(TSRO)(实际上是描述原子的堆积密度)和化学短程有序(CSRO)(实际上是衡量原子具有不相同的最近邻原子的程度)之间的区别。

**表 9-2 结构弛豫过程中物理性能和机械性能的变化**(Egami 等，1982，略有修正)

| 性　能 | 弛豫过程中的变化[a] | 低于 $T_g$ 温度下的属性(可逆(R)或不可逆(I)) |
|---|---|---|
| 体积 | D | I |
| 比热 | I<br>I/D | I<br>R |
| 杨氏模量 | I<br>I/D | I<br>R |
| 内摩擦[b,c] | D | I |
| 电阻 | I/D<br>I/D | I<br>R |
| 扩散系数[b] | D | I |
| 黏度[b] | I | I |
| 脆性[b] | I | I |
| 热阻率 | D | I |
| 居里温度 | I/D | I/R |
| 矫顽场 | I/D | I/R |
| 场诱发的磁各向异性 | I/D | R |
| 超导转变温度 | D | I |

[a] I 代表增大，D 代表减小。

[b] 一般认为这些性能是结构敏感的(对晶态固体而言)，退火时非晶固体的这些性能确有较大的变化。

[c] 这一性能本身就是一个可逆弛豫现象。

在弛豫退火过程中，随看自由体积的不可逆逐渐减少，TSRO 发生变化，造成了不可逆性能变化。与晶体合金类似(见 Cahn，1982)，在金属玻璃中只有化学 SRO 被认为随温

度的变化而变化，尽管这一点尚无直接的衍射实验结果报道(因为这在玻璃中实现比在晶体中要困难)。因为假定化学 SRO 随温度发生可逆变化，对化学 SRO 敏感的性能如弹性性能或居里温度，在弛豫过程中的变化量中有很大的可逆分量。最近 Harnyama 和 Ashi (1991)发现了 Ni-Cr-B 玻璃中有关可逆 SRO 变化的热性能和电阻性能方面的证据。

Egami 的有关两类弛豫效应的推测的验证方法之一是证明不同玻璃的性能的可逆变化是否与化学 SRO 的大小有关，因此，对于有序程度极高的 Cu-Ti 玻璃及最近发现的无化学SRO 的 Fe-Ti 玻璃，两者一些性能(如杨氏模量)的对比测试结果证明了9年前 Egami 提出的假设是很合理的：玻璃性能变化的可逆性与化学 SRO 相关。最近 Egami(1986)发表了一篇文章，通过对已知实验结果的总结证明了他所提出的假设，这篇文章相当不错。

·p. 523·

·p. 524·

图9-17给出了一些弛豫诱发性能变化的典型例子。由于发现了金属玻璃的一些性能

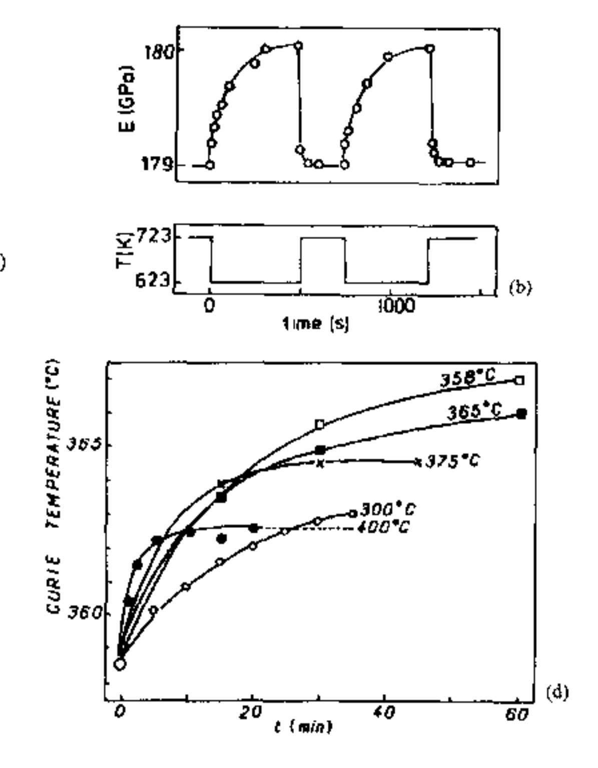



图9-17 金属玻璃弛豫过程中性能的变化。(a)$Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$玻璃的不可逆长度变化；(b)$Co_{58}Fe_5Ni_{10}B_{16}S_{11}$玻璃在温度623K 和723K 间循环变化时杨氏模量的短期可逆变化；(c)$Co_{58}Fe_5Ni_{10}B_{16}S_{11}$玻璃淬火态在不同温度下杨氏模量的长期变化；(d)$Fe_{80}B_{20}$玻璃居里温度随在几种高于居里点的温度下的保温时间的关系，这种变化显然是可逆的，点划线表示早期晶化；(e)在循环退火过程中，上面的富 Co 玻璃(这种玻璃成分磁致伸缩小)的矫顽场的可逆变化(Cahn，1983)

具有所谓的交叉效应，如居里温度和杨氏模量(Greer 和 Spaepen，1981；Scott 和 Kursumoric，1982)，这些过程尤其是可逆变化过程的动力学问题更加令人感兴趣。参照图9-18我们可以很容易地理解这一效应，此图实际上是早年有关硼硅酸盐玻璃折射率的研究结果(Macedo 和 Napolita，1967)。图题中给出了所采用的处理方法。这种行为的产生是由两种或两种以上的不同原子过程同时发生所致，这些过程的激活能和动力学均不同。这也意味着所能测得的性能与玻璃的内部状态不存在一一对应的关系，也就是说同一性能可能对应着由不同热处理工艺产生的多种不同状态。进一步细致的分析表明，对应于一种性能的变化，是一系列(不只是两个)具有不同激活能的过程同时起作用(Gibbs 等，1983；Leake 等，1988)，这一点对以后的有关弛豫现象的理论有重要的影响。van den Beukel 和他的同事们在他们的一系列论文中充分利用了这一观点，取得了很好的效果。在他们的文章中，对玻璃(绝大多数为$Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$玻璃)的一些性能的弛豫，包括黏度、长度变化、电阻、杨氏模量和居里温度，在实验和理论上进行了细致的研究。van den Beukel(1986)对他们的所有这些研究进行了总结。这些工作过于复杂和广泛，这里不作介绍。

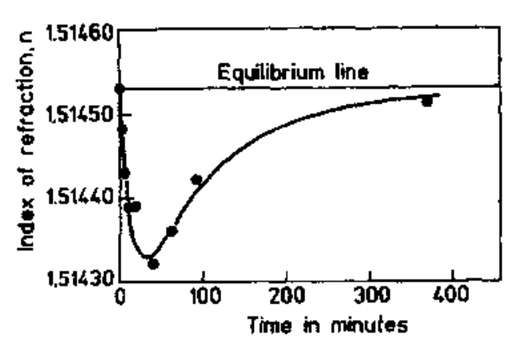



图9-18　硼硅酸盐的交叉实验中折射率与时间的关系。玻璃首先在$T_1$温度下保温，直至使其折射率达到$T_2$温度($T_2$是高于$T_1$的下一个温度)下平衡态的折射率，这时将温度迅速升至$T_2$，折射率沿图所示的曲线变化，实际上回到$T_2$平衡态时的数值(Macedo 和 Napolitano，1967)

对于绝大多数金属玻璃，许多性能的弛豫动力学都遵从 $\ln t$ 定律，它与金属玻璃中的系列活化能观点相吻合。

实验还表明，不仅仅只是熔体急冷玻璃会发生弛豫。Riveiro 和 Hernando(1985)测量了电沉积 $Co_{91}P_9$玻璃矫顽场的弛豫，发现会有两个数量级的下降。他们利用系列活化能这一观点对该现象作了解释，并且发现这一弛豫中至少有四个不同的过程存在。他们还得出结论，P 原子从“不稳定”空穴扩散到“稳定”空穴，是主要的弛豫过程。

·p. 525·

当金属玻璃在高温下受力，会经历一个均匀流动过程，这是一个纯粘滞流动过程(在室温，流动沿着剪切带方向不均匀地进行，见第6卷第11章)。当蠕变进行时，自由体积由于退火而逐渐减少，由于黏度直接与自由体积有关(见本卷第3章)，恒应力下的蠕变速度会逐渐减小。黏度($\eta$)、应力($\sigma$)和应变速率($\dot{\varepsilon}$)之间关系是：$\eta=(1/3)\sigma/\dot{\varepsilon}$。除了恒应力蠕变实验外，我们还可以测量恒应变下的应力弛豫或进行弯曲应力弛豫实验(使带状试样在弹性范围内弯曲，固定其半径对试样进行退火处理，然后放松试样，测量试样的弹性恢复)。Spaepen 和 Taub 开展了一系列卓有成效的实验来研究这些过程，主要是以 $Pd_{82}Si_{18}$玻璃为研究对象，对自己的实验他们进行了综述(Spaepen 和 Taub，1983)。

根据 Stokes-Einstein 关系，$\eta=KT/Db$，其中 $D$ 是自扩散系数，$b$ 是本征距离，与原子间距的数量级相当(Nachtrieb，1976)。正如我们已知，弛豫过程中由于自由体积的减少导致黏度的增加引起扩散系数的下降。

对于 Cohen 和 Turnbull 创建的流动和黏度的自由体积模型可作如下归纳：每一原子

被限制在由最邻近原子所组成的“笼子”内运动;“笼子”的体积各不相同,所谓自由体积是“笼子”内的一部分空间,原子在自由体积内运动无须能量变化。通常原子只能振动,但如果有密度的波动,并且该波动产生的瞬时局域自由体积超过了临界值,原子就有可能跳到临近的“笼子”里,这一跳跃概率是可计算的(此概率当然与温度有关)。这种跳跃决定了应力作用下的黏度蠕变速率。弛豫减少平均自由体积,从而增加黏度,这些变化都与时间呈线性关系。图9-19给出了金属-类金属玻璃黏度增加的线性速率随温度的变化关系。定量解释这种弛豫诱发的变化仍有些困难,其中最大的问题是要假定流动缺陷浓度(总体上不同于自由体积)在某种程度上随温度发生可逆变化。这里的“流动缺陷”是自由体积的一种特别构型,正如上面所述,“流动缺陷”利于原子跳跃。有关理论细节,读者可参阅 Spaepen 和 Taub 的综述及 Chaudhari 等(1983)和 Spaepen 等(1986)的综述。毫无疑问,人们很难用令人易于接受的方式说明非晶结构中的缺陷究竟指什么,最近就这一问题开展了一些尝试性的工作(Calvo,1991)是基于原来用于研究准晶的方法而展开的。

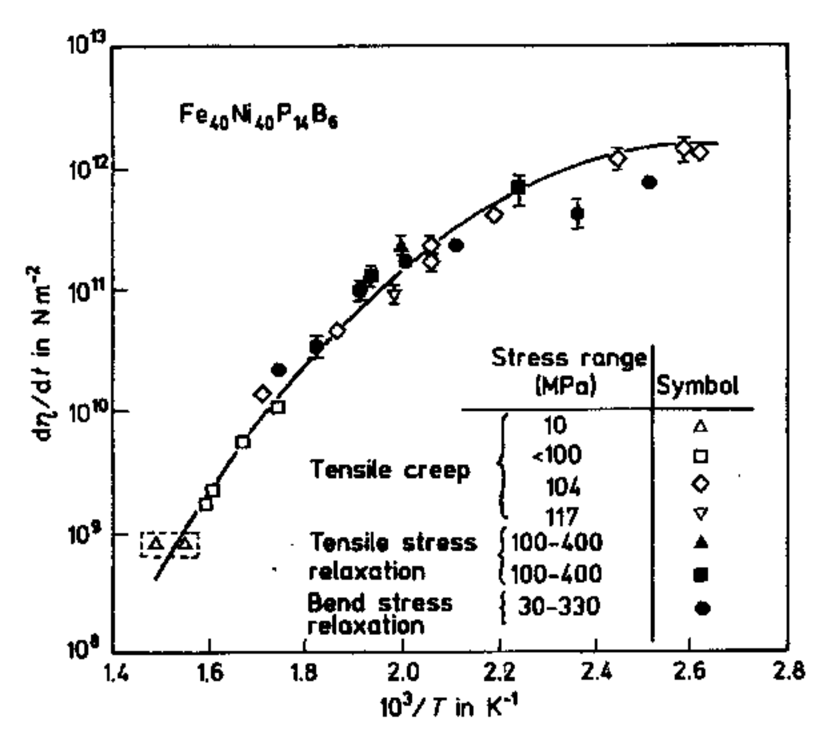



图9-19 用三种方法测得的 $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$玻璃黏度随时间变化的速率同温度的关系(Spaepen 和 Taub,1983)

·p. 526·

尽管本章没有讨论玻璃转变理论,但值得一提的是,最近 van den Beukel 和 Sietsma (1990)提出了一个通过自由体积将玻璃转变同弛豫联系起来的理论,十分有效。

作为本节的总结,我们来考虑对弛豫中 TSRO 变化进行直接实验分析的可能性。我们可通过测量长度变化来粗略地估算自由体积的减少(如 Huizer 和 van den Beukel, 1987),或者我们还可采用更直接的办法测量由于弛豫产生的密度的变化来进行估算。后一种测量已由 Chason 等(1985)通过测量金属玻璃箔的 X 射线吸收的变化而得以实现。在这两项研究中,Pd-Si 基玻璃密度的变化范围为0.14%到0.25%(图9-20)。最直接的测

量 TSRO 变化的方法是监测衍射谱的变化。由于这种变化太小,因此实现起来极为困难。首次尝试测量这种变化的是 Egami(1978),他采用了高灵敏能量色散 X 射线衍射方法。此后,Chason 等(1985)测量了 $Pd_{82}Si_{18}$的 X 射线衍射的最强弥散峰的形状的变化,并将这一变化与测量到的电阻率变化相联系,电阻率与最强峰近邻的结构因子有关。实验测得的与计算得到的电阻率变化值吻合得很好。

通过 X 射线衍射(Roorda,1990)可以测量 a-Si 的结构弛豫(见9.3.4节),这种变化比金属玻璃中更为显著(如图9-21)。这种变化对应于几个原子间距范围内有序度的增强,但是最邻近原子的有序度无变化。这种材料弛豫过程的本质和动力学已通过 Raman 光谱进行了研究,这种方法对共价键角的畸变很敏感,不适用于金属玻璃的研究(Sinke 等,1986b)。

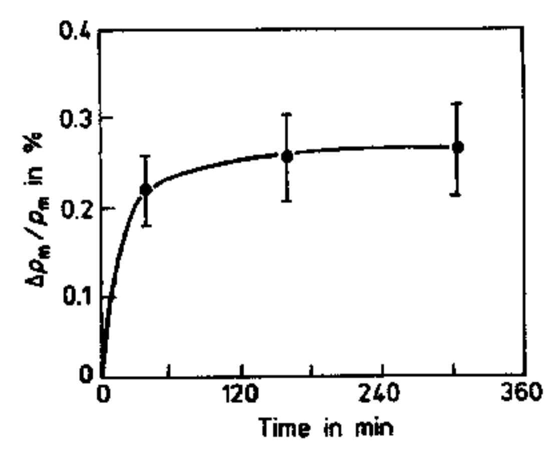



图9-20 $Pd_{82}Si_{18}$玻璃密度的相对变化与260℃退火时间的关系,玻璃的密度是通过X射线吸收谱测得的(Chason 等,1985)

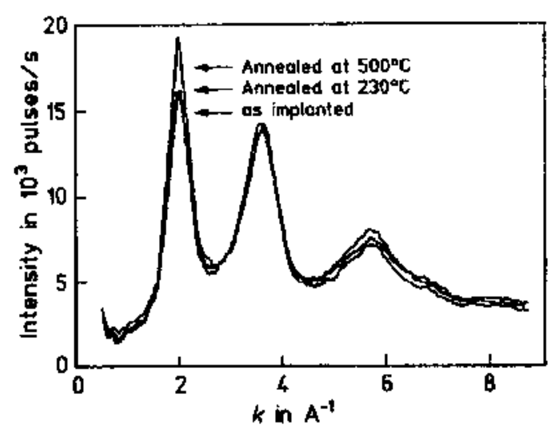



图9-21 离子注入法制备的 a-Si 在弛豫退火前后的 X 射线衍射谱(Roorda,1990)

·p. 527·

### 9.4.3 热脆性

许多金属玻璃在室温下能经受中等程度的塑性变形:这一过程是不均匀的,在变形过程中会大致沿着最大解析剪切应力方向形成剪切应力带。一个韧性金属带在弯曲后能有很大的塑性回复。这些玻璃大多数以铁为基础(可称作"玻璃态钢"),有两个特点:(1)有韧-脆转变温度;(2)有热脆现象,即在晶化温度以下退火会使韧-脆转变温度升高。图9-22给出了这种现象的例子。对有关变脆过程的机制已开展了许多研究,但仍有许多争论。

Spaepen(1977)首次提出以下观点:剪切带的形成(形貌上类似于晶体金属的滑移带)归因于在带的形成初期的大量的自由体积的形成减小了局部的流动应力从而有利于剪切带的形成。Cahn 等(1984)的研究结果表明,滚压降低40%时,Pd-Cu-Si 玻璃的整体密度减少0.14%,这就意味着在狭窄剪切带处密度的减小更大。Argon 等(1985)进一步分析了这一观点,通过测量强烈变形玻璃(滚压或拉丝)的整体密度的减少值和观察剪切带的几何形状得出结论:在剪切带内由于自由体积的产生,可产生大至50%的局部膨胀。Cahn 等(1984)进一步证明剪切带内过剩的自由体积会在弛豫退火中被消耗掉,而 Krishnanand

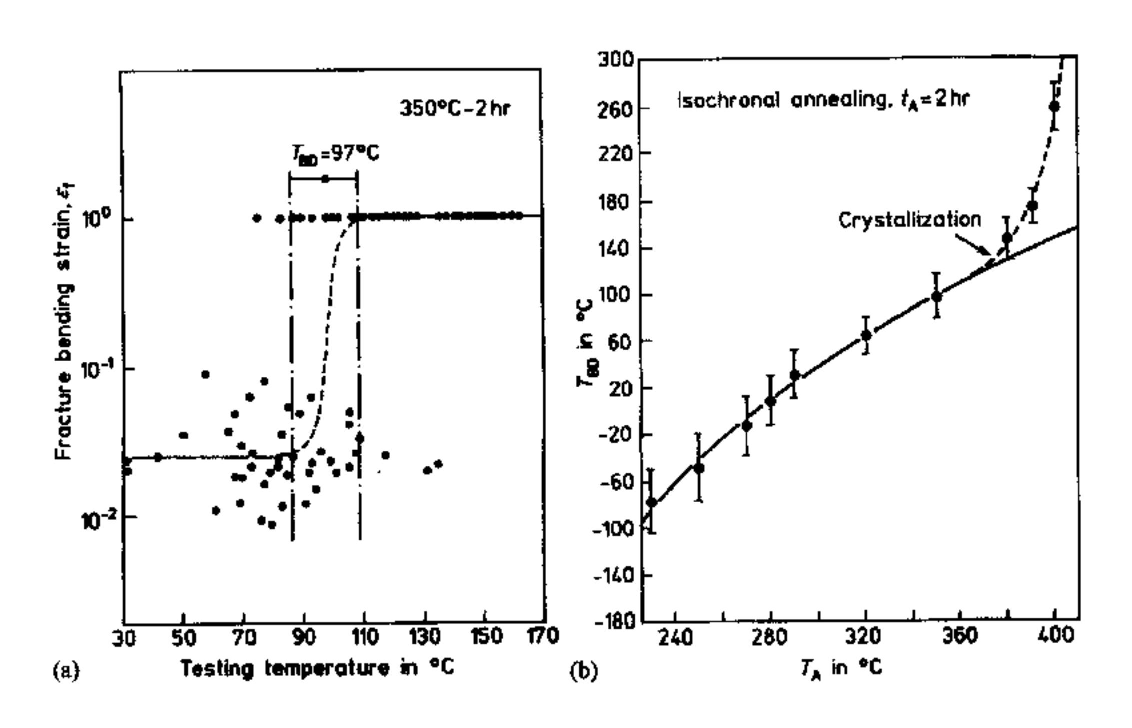



图9-22 (a)$Fe_{79.3}B_{16.4}Si_{4.0}C_{0.3}$玻璃在弯曲实验中的断裂应变同温度的关系，玻璃由熔体旋甩法制备，经350℃退火2小时。其中$T_{BD}$是韧-脆转变温度；(b)$T_{BD}$随等时退火温度升高的变化曲线(Spaepen 等，1986)

和 Cahn(1975)早期的研究表明在弛豫退火和新的塑性变形后，新产生剪切带的位置与原来的不一致，即原来的剪切带由于弛豫退火而完全"愈合"。

从上面的分析我们可以确认自由体积在金属玻璃的均匀(蠕变)和非均匀塑性流动中起着重要作用。

·p. 528·

解释热脆性的理论分为两类：(1)关于退火可消除多余自由体积的假说；(2)关于均匀玻璃的结构分裂为两种不同非晶相的假说。第一个假说的基础很明显，此外，Wu 和 Speapen(1986)收集了许多与该模型一致的有关热脆性的实验证据。第二个假说是基于一些实验观察，例如 Walter 等(1976)利用俄歇电子谱观察到的 P 在 $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$玻璃的断裂表面的富集，Piller 和 Haasen(1982)用场离子显微镜观察到的在退火过程中 P 在 $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$玻璃中有 B 浓度高达25%的小区域存在。可是，对一些其它玻璃进行 X 射线小角散射未发现这类分相，而其它的实验又给出相反的结论。有关这方面的文献很多。

Yavari(1986)在他的一篇十分吸引人的文章中指出将这两种假说结合起来是可能的。通过分析不同成分的 Fe-B 玻璃的每一金属原子的体积，他指出局部富集的 B 原子需要从邻近的基体中"吸收"自由体积，使该处的自由体积减少。因而他认为分相假说本身就间接地转变成了自由体积假说。根据 Yavari 有关一些添加剂对脆性温度的影响也可通过该模型进行解释，如一些原子(如 Ce)使脆性延迟到更高的退火温度发生，而其它原子，(如 Sb)，促进脆性的发生。另外一个有关分相作用的实验结果(Yamasaki 等，1986)是，靠近共晶成分的 Fe 基玻璃不易发生脆性转变，这可能是由于这种成分的分相趋势小。

Gerling 等(1985，1988，1989，1990)有关 $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$玻璃的系列文章能够最清楚地说明自由体积在产生热脆性过程中的作用。简要地讲，他们阐明了玻璃是如何通过退火来减

少自由体积而发生脆性的，例如，脆性行为依带状试样的厚度不同而不同，这是因为不同厚度影响着淬火时产生的自由体积。他们还指出，产生热脆性的玻璃可通过中子辐照来降低脆性，因为中子辐照可以产生新的自由体积。而再次弛豫退火又可使玻璃失去重新获得的延展性。

### 9.4.4 磁性和弹性性能的弛豫

有关居里温度的矫顽场的变化我们已经讨论过了，其中居里温度的变化受到 CSRO 的强烈影响。有关弛豫对其它磁性能的影响也已经进行了研究。

弛豫退火对软铁磁金属玻璃片的磁性能和机械性能影响很大，这种软铁磁金属玻璃片已被广泛地用作变压器片(见第9.6.1节)。由于磁致伸缩对增大铁芯损耗有很大作用，因此去除残余应力而不致显著地改变玻璃结构而是很重要的。Taub(1984)指出，为达到这个目的，在高温下用短促脉冲式退火比在低温下长时间退火更有效。通过退火对一系列性能影响的系统研究，尤其是对 $Fe_{78}B_{13}Si_9$玻璃磁性能的研究得出结论：脆性与0.3nm 大小的簇团有关。作者还指出，应力的完全释放可在低于产生脆性的温度下实现，因此我们有可能达到释放应力而不使变压器片变脆。

·p. 529·

另一种有重要实际意义的磁性弛豫是磁致单轴(铁磁)各向异性的产生。这是一种“磁性退火”，在铁磁晶态固溶体中这种现象已广为人知，但对于玻璃，大家还不太熟悉这种现象。有关理论已经较完善了。这种现象有实用价值，因为诱发的单轴各向异性影响着磁性元件对外加场的响应。如果合金在外加磁场的作用下于足够高的温度下退火，相邻原子间会交换位置，不相同的原子组成的原子对倾向于优先沿外加场方向排列，从而产生磁各向异性。发生这种情况的统计趋势是很低的，但是磁性测量对 X 射线衍射也无法测得的少量的有方向性的短程有序异常敏感。当合金中存在两种不同的原子(通常是 Fe 和 Ni)时，这种现象很容易发生，并且当固溶体浓度较高时，这种现象更为明显。这是因为此时合金中存在大量的由不同的最邻近原子组成的原子对。这种在外磁场变化方向上产生的磁场重新择优取向的动力学过程取决于合金中的自扩散，尽管尚未进行有关这种扩散系数的测量。有方向性的 SRO(它可和正常的各向同性 SRO 同时存在)的建立是可逆的，也就是说外加场方向的改变或去除会改变有方向的 SRO 的取向或破坏它。Luborsky(1990)对这种现象进行了详细地描述，此现象应得到更广泛的应用，而不只局限于测量金属玻璃结构变化的动力学过程。Evetts 和 Hodson(1985)利用9.4.2节中提到的系列活化能概念对这个过程的动力学(他们称之为“极化”)进行了分析。

另一个很密切有关的过程是应力诱发有序化，这时外部的影响是应力而不是磁场，所测量的性能是滞弹性应力而不是磁各向异性。在 Suzuki(1987)等的实验中，他们利用连续的两个正交衍射矢量对应力退火的 $Fe_{40}Ni_{40}Mo_3Si_{12}B_5$玻璃的能量色散 X 射线衍射进行了分析。结果表明，应力退火可产生方向有序化(他们称之为“键取向各向异性”)，而随后的无应力退火又可消除这种有序。这种有序化过程服从 $\ln t$ 动力学定律，而服从这种定律的材料具有系列弛豫活化能。根据他们的模型，键取向各向异性涉及所有种类键的个数的取向变化，而我们所接受的适用于晶态合金的理论所涉及的是不同种类键的各向异性。实际上，该实验室(Tomida 和 Rgami，1991)最近的研究也承认键取向各向异性同时包含化学

和拓扑各向异性。

·p. 530·

最近的一项由 Leusink 和 van den Beukel(1988)所开展的有关 $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$玻璃的应力诱发有序的研究结果表明，有序化动力学是由自由体积的数量所决定的。正像他们所指出的那样，这是一个很好的估计金属玻璃中产生 CSRO 的动力学过程的方法；这里的有序状态是各向异性的，而不是各向同性的，但这一点并不重要。

其它特殊形式的弛豫，尤其是金属玻璃的磁弹性弛豫和热弹性及内摩擦，在 Kunzi 的文章中进行了评述(1983)。内摩擦可以用来监测结构改变，例如 Sinning 等(1991)对 Co-Zr-H玻璃的晶化进行了研究，这将在下一节中论述。

### 9.4.5 晶化

当金属玻璃受热，它就会晶化形成一些金属间化合物与金属固溶体的混合物，类似于氧化物玻璃晶化形成玻璃陶瓷。晶化产物的命名是一个问题："玻璃合金"这个词不合适，"Pyromet"同样不能使用，因为该词已是注册商标。有一系列通过晶化制备的工程合金或"失透"金属玻璃，商品名称叫做"Devitrium"，"失透合金"(devitrified alloy)可能是最合适的通用名称。

金属玻璃的晶化机制有3种：多晶、共晶和原始晶化(Koster 和 Herold，1981)，另外还可加入很有用的第4种机制，即分相晶化。

多晶晶化(例如 $Fe_{75}B_{25}$玻璃)中，单一的金属间化合物晶化而不发生成分的改变。

共晶晶化(如 $Fe_{80}B_{20}$玻璃)中，玻璃转变成两种同时生长的相。对于 $Fe_{80}B_{20}$玻璃，两种相分别是 α-Fe 和 $Fe_3B$，而玻璃与整个共晶相之间无成分差异。

原始晶化(例如 $Fe_{86}B_{14}$玻璃)中，一种一次相(这里则是 α-Fe)首先晶化产生，剩余的玻璃成分发生变化。随后，另一化合物(这里是 $Fe_3B$)再晶化产生，而不是与 α-Fe 同时生长。

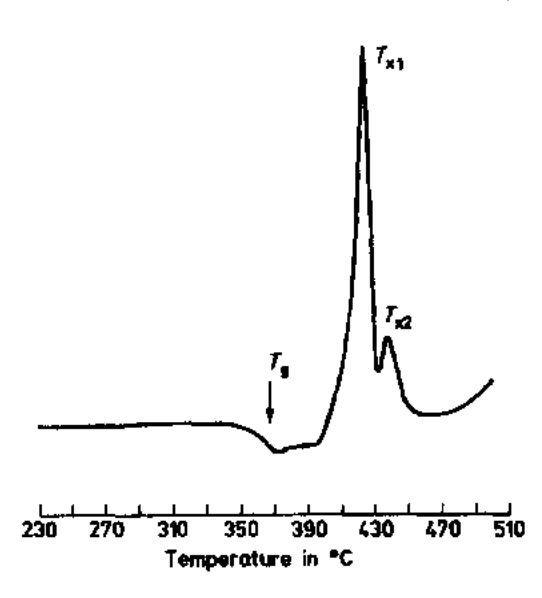



图9-23 $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$玻璃在加热过程中示差扫描量热记录，速度为20K/min。纵轴方向代表能量释放(峰向上为放热)或吸收(峰向下为吸热)。$T_g$ 与第一晶化峰 $T_{x1}$明显不同

在有分相的晶化中，玻璃首先分裂成两种不同的非晶相，它们的成分和玻璃转变温度都不同，这两相在随后的加热过程中在不同的温度下晶化。这种晶化机制的一个很好的例子是 $Zr_{36}Ti_{24}B_{40}$(Tanner 和 Ray，1980)。

早期的有关金属玻璃晶化的研究建立在示差扫描量热法(DSC)实验的基础上，用此法所测量出的曲线如图9-23所示。对于该图，我们无法确定其中的双峰是由于非晶相的分相(无迹象表明存在第二种玻璃转变)还是由于原始晶化后少量剩余玻璃在更高温度下晶化所造成的。这一点也说明显微分析对于确定晶化机制同样是十分必要的。这方面的研究已在许多种玻璃中开展了(见 Koster 和

Herold 的综述，1981；Scott 的综述，1983；Koster 和 Schunemann 的综述，1992），并已有大量的文章发表，此处不宜详述。许多工作研究了有关改变组成元素比例对晶化机制和动力学的影响。这方面，Sprengel 等(1990)最近研究了 Co-Zr 系列玻璃的晶化，发表了一篇相当好的文章。现在还有越来越多的研究集中在固定的二元组分中加入第三种组元(添加物)对晶化的影响(如，Bhatnagar 等，1990，在 $NiZr_2$中加 Al 或 Ga；Ghosh 等，1991，在 $Ni_{24}Zr_{76}$中进行"微量添加")。有关细节，读者可参阅上面提到的综述文章。

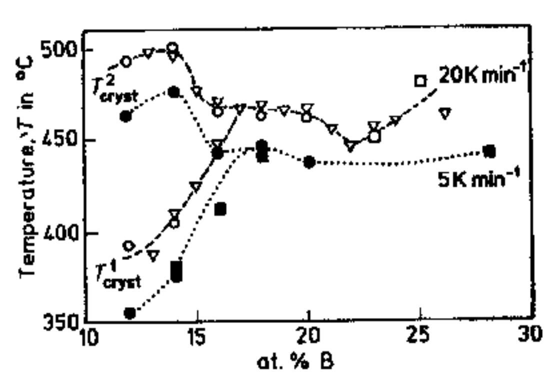



图9-24 Fe-B 金属玻璃的晶化温度 $T_{cryst}$(不同加热速度下 DSC 连续加热曲线的峰值)。不同的符号代表不同研究者的结果(Koster 和 Herold，1981)

•p. 531•

晶化温度不但受合金系统种类的影响，还会随着该系统的成分变化而发生变化。如图9-24所示，对于同一系统(Fe-B 系统)，根据所发生的晶化类型的不同，DSC 曲线会出现单峰或双峰。

对于整个晶化过程的活化能已有明确的定义，可通过改变 DSC 的加热速度测量晶化温度的峰值并使用 Kissinger(1957)所发展的理论而获得。可是，如同物理冶金中一样，一旦人们确定了活化能的数值，利用它所开展的有实际意义的工作却很少。将晶化活化能与组元的自扩散活化能相比较，可以帮助我们确定晶体生长中决定速率的过程，但这一研究尚未广泛开展(Koster 和 Herold(1981)将晶化动力学作为一种间接地估算扩散速率的方法，不必确定哪一种扩散组元是决定速率的)。

•p. 532•

DSC 研究只能包含有限的加热速率范围，大约在5—100K/min。直至最近人们才找到了研究在很高的加热速率或在很高温度下等温晶化动力学和机制的方法。方法是采用时间分辨的 X 射线衍射，实验中 X 射线是由同步加速器产生的高强度单色光束，而玻璃态的带状试样是用快速电加热($\approx 10^4 K \cdot s^{-1}$)至很高的温度并保温(Sutton 等，1989)。通过采用位置敏感的 X 射线探测器，整个衍射谱可在3ms 内完成测定。在采用这种新方法所进行的首次研究中，对 $NiZr_2$的多晶晶化过程研究温度高达680K(在这一温度下，4s 内晶化率达50%)。结果表明，在这么高的温度下最初先生成一种瞬时前驱体相。

在实际使用上，像图9-25这样的曲线是很有用的。这种曲线是通过在一定温度范围等温退火得到的(等温退火不如连续退火常用)。

有些金属-金属玻璃因为有很高的晶化温度而引起人们的兴趣。其中较典型的有 $W_{65}Ru_{35}$，$W_{50}Ra_{50}$(这两者的 $T_x \approx 800℃$)和 $Ta_{55}Tr_{45}$($T_x \approx 900℃$)(Denier vander Gon 等，1987)。因为这种玻璃不易晶化，因面有意想不到的用处(见9.6.5节)。这类玻璃的高晶化温度由 Buschow 的空穴扩散理论得到了合理的解释。

最近，研究的意心已从单纯测定晶化温度转向成核机制，尤其是研究一些具体条件下的成核是均匀成核还是非均匀成核。另外还注重了玻璃自由表面处非均匀成核作用的研究。

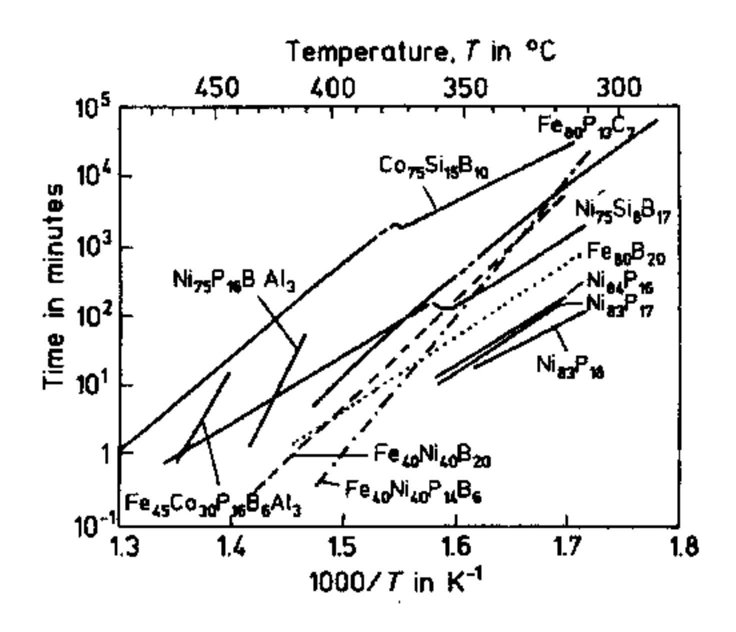



图9-25 若干金属玻璃的晶化孕育期与温度的关系(Luborsky,1986)

·p. 533·

近年来在研究成核机制和动力学方面的带头人是Greer。他的一系列文章是有关$Fe_{80}B_{20}$玻璃晶化的重要研究(Greer,1982)。他的研究方法是将DSC及显微观察和理想模型相结合。通过等温DSC实验(对各种误差进行了仔细的修正)来确定标准Johnson-Mehl-Avrami式($x(t)=1-\exp(-Kt^n)$)中的参数;其中$x(t)$是$t$时间内晶化的百分数,$K=K_0\exp(-E/kT)$。采用一些特殊的方法考虑晶粒在生长过程中相互碰撞所产生的影响。通过TEM研究确定了在特定温度下的晶体生长速度率,这对应于上述动力学方程式中的指数$n=3$。利用所有这些数据可以建立一个有关连续加热DSC晶化动力学的计算机模型,这一模型有极高的精度,将实验结果与该模型的计算结果进行比较。图9-26给出了通过DSC测量和该模型计算得到的$dx/dt$图,图中给出了对应于两种试样的结果,其中一种是淬冷态玻璃,另一种是在恒定温度下经预退火处理的玻璃(这样可以使已有的晶核进一步生长)。对于这两条曲线,参数$K_0$是经最优化确定的。可以看出在曲线的峰值处两条曲线吻合得很好,只是在高温的次峰处两条曲线不吻合(这是因为在带状试样的很薄表面层内无预先存在的晶核,因此表面处的晶化被延迟,直至有新的晶核形成才会发生)。Greer证明当晶体生长速度确定时,$K_0$与晶核密度成正比,并推算出晶核密度(未经预退火处理)为$3.5\times10^{18}m^{-3}$。这一结果与TEM确定的部分晶化试样中的晶粒浓度吻

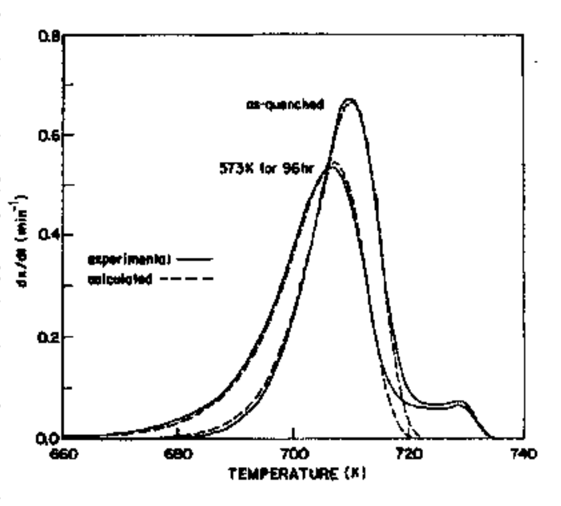



图9-26 通过连续的DSC加热实验数据确定$Fe_{80}B_{20}$玻璃(32μm厚实线)的结晶动力学$dx/dt$图和通过模型所得的拟合曲线的比较。峰较低的曲线对应于预退火试样(Greer,1982)

合得很好。然而至此仍无法确定成核机制，但是因为晶核密度这么高，他推断可能是均匀成核。他还发现晶核密度对带的厚度很敏感，也就是说对淬冷速率敏感。

下一步的工作是从理论和实验上对瞬时均匀成核进行研究，它是指当材料被过冷时，其成核速率从零增至一稳定值（在刚才讨论的 $Fe_{80}B_{20}$ 的例子中，实验观察结果证明了淬冷过程中晶相是瞬时成核的假设）。图9-27摘自一篇有关成核的综述文章（Greer，1988），该图说明了在玻璃（淬冷时）晶化过程中可能产生的几种不同的成核方式。Kelton 和 Greer（1986）发表了一篇详细论述有关在玻璃转变中瞬时均匀成核作用的文章，指出有时玻璃的形成正是因为成核是瞬时态而不是稳定态类型的。这一点如图9-28所示，图中给出了根据已知的材料参数，对 $Au_{81}Si_{19}$ 的两种成核的计算结果。下面一张图中的虚线给出了通常被认为发生了金属玻璃转变所需的最小体积转变百分数，可以看出，对于瞬时成核，达到这一水平所需的冷却速率为 $10^5K \cdot s^{-1}$，而对于稳定态成核，所需的冷却速率高达 $10^8K \cdot s^{-1}$，这是不现实的。

·p. 534·

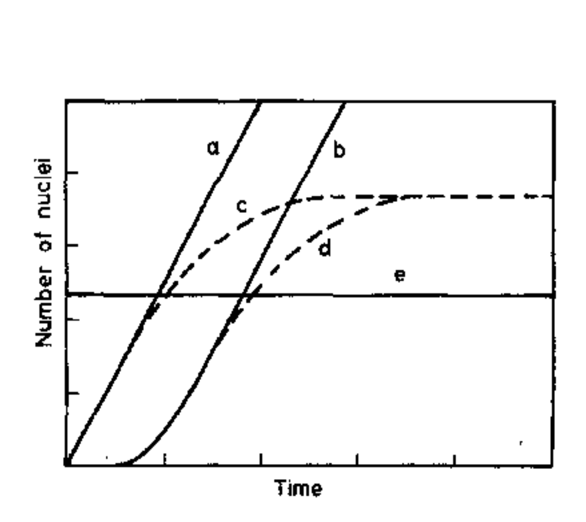



图9-27　几种不同成核类型的晶核数量随等热退火时间的变化曲线。(a)稳态均匀成核；(b)瞬时均匀成核；(c)稳态非均匀成核；(d)瞬时非均匀成核；(e)淬冷形成的活性晶核（Greer，1988）

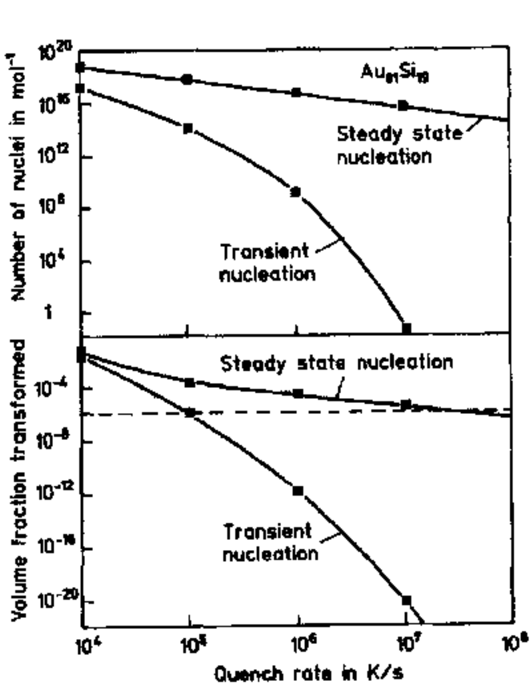



图9-28　熔体 $Au_{81}Si_{19}$ 在不同冷却速率下（假定为稳态或瞬态均匀成核），(a)晶核数量；(b)晶体转变分数的计算值（Kelton 和 Greer，1986）

对 $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ 玻璃和其它一些金属-类金属玻璃的广泛研究，确认他们的结晶是均匀成核。其中对 $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ 玻璃的研究采用了结晶计数的方法（Morris，1982）。其它均匀成核很慢的玻璃，典型的如 $Pd_{40}Ni_{40}B_{20}$（Drehman 和 Greer，1984），它们的晶化主要是非均匀成核，成核发生在内部缺陷和自由表面的缺陷上。即使是这些合金，可通过先在接近最大成核频率对应的温度下退火，然后升高温度使第一步形成的晶核生长的办法，使其产生均匀成核，并且晶粒细小。另一方面，这种合金还可通过慢冷（速率慢达 $1K \cdot s^{-1}$）的办法形成大体积（$\approx 1cm^3$）玻璃，要求表面无缺陷。可通过将合金浸入熔盐除去表面缺陷（Kui 等，

1984)。

另一种相反的极端情况是，含有少量氢的$Co_{33}Zr_{67}$玻璃可在快速加热条件下晶化，形成纳米微晶结构(Sinning 等，1991)(见第15卷第13章)。对这种情况的一种简单解释是，玻璃中有大量的通过均匀成核方式形成的晶核，随着温度的升高晶体生长速度急剧减小。

通常非均匀成核在自由表面最明显。在一些非均匀成核占主导地位的情况中，会出现柱状晶体颗粒从表面生长而不是从内部生长。这一点与我们上面所见的$Fe_{80}B_{20}$情况正好相反。但是对于$Fe_{80}B_{80}$这种玻璃如果在退火前或退火过程中对表面进行化学或其它改性，结晶会优先在表面发生。因此，如果对$Fe_{80}B_{20}$实施不均匀氧化使表面 B 含量降低(Koster，1984)，成核将在表面优先发生。$Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$也有类似的情况，这时应使表面贫 Fe。最近，Wei 和 Cantor(1989)对$Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$的表面结晶进行了细致的研究，发现可先通过弛豫产生分相，然后磨去表面，或通过电镀使表面富 Ni，最后再进行退火。这样可增强表面晶化。有时表面氧化可起到抑制表面晶化的作用，对于$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$，NiO 薄层可起到防止发生表面择优晶化的主要原因的玻璃局部贫 P，除去原来的表面可强烈地改变晶化行为。因此，对$Ni_{66}B_{34}$玻璃(这种玻璃普通条件下是从表面晶化，形成强烈的伴生[100]纤维织构)实施刻蚀，可去掉表面在淬冷过程中产生的晶核(Koster 和 Schunemann，1991)。他们二人还提出另一种抑制表面晶化的方法，即用激光脉冲使原表面重新熔化，这种方法产生的自淬冷速率足够快从面消除了原来形成的表面晶核。

很明显，金属玻璃在晶化过程中产生多种多样的有关表面晶化的现象，它们如此之纷杂，因而无法进行统一归纳，以后的研究应致力于这些现象的系统化归纳和解释，如我们最近对均匀成核所进行的解释一样。当然，对表面晶化的理解是有实际意义的，因为表面择优晶化能产生不希望的副作用，例如对于高频应用中的软磁玻璃带，表面晶化会增加磁涡流损失(Patta 等，1982)。

•p. 535•

## 9.5 化 学 性 能

有关金属玻璃的抗腐蚀研究已开展了大量的、相当好的工作，其中大部分在日本。最近，这方面的研究也已扩展到对于经过适当处理的金属玻璃的催化性能和电催化性能的研究。有关这些领域的研究综述可见最近出版的一本会议论文集(Diegle 和 Hashimoto，1988)和一些综述文章(Hashimoto，1985，1982)。限于篇幅，这里我们只作简要介绍。

### 9.5.1 抗腐蚀性

金属玻璃的抗湿腐蚀能力受到玻璃的结构和化学均匀性的极大影响。尤其是玻璃中无晶界，因而没有由于晶界产生的通常形式的化学不均匀性，因此在金属玻璃中不会形成建立使抗腐蚀性下降的电解微电路。

多数的研究集中在含类金属添加剂的铁基玻璃在各种酸和氯化钠溶液中的抗腐蚀性，最近这方面的工作才扩展到对一些金属-金属玻璃进行研究，如 Ni-Ta 系列。对于 Fe 基玻璃，已有以下成熟的研究结果。

(1)多数金属溶质原子可增加抗腐蚀性，其中 Cr 和 Mo 尤其有效，两者联合作用效果更佳。例如，a-$Fe_{72}Cr_8P_{13}C_7$在室温条件下2N HCl(一种很强的腐蚀剂)中自发钝化，而一些含 Cr 和 Mo 的玻璃甚至在热的浓 HCl 中也会自发钝化。

•p. 536•

(2)类金属原子也会加速钝化。其作用机理并非是使某一种组成元素在表面层钝化外，而是降低所有元素的溶解度，P 尤其有效。因此，即使是含 Cr 量低的玻璃(Cr 含量大约3at. %)，表面的 Cr 含量也高于晶态不锈钢表面的铬含量。

对于 Ni-Ta 和 Ni-Nb 玻璃，极有效的钝化膜中的阳离子几乎全是纯的 $Ta^{5+}$或 $Nb^{5+}$。Ni-Tb 玻璃在热磷酸中的抗腐蚀性高于纯 Ta。

### 9.5.2 非均匀催化和电催化

研究集中在气相反应(如 CO 的氢化反应或醇的合成反应)中催化剂、用于燃料池中的电极和金属电解沉积中的电催化剂(见9.6.4节)。最近的报道清楚地表明，金属-金属玻璃可以成为很好的催化剂，但只有经过表面全部或部分晶化后才能起很有效的催化作用，未经上述表面改性的金属玻璃不是有效的催化剂。人们一定会认为金属玻璃是催化剂的先驱体，尽管根据最近的报道(Schlogl，1985)，当时人们对这一点的认识尚不清楚。

一个匈牙利的研究小组(Molnar 等，1989)发表了最全面的综述，他们更集中于对能被催化的化学反应的研究，面不是对催化剂状态的研究，这篇综述是本书引用的参考文献117。

选择氧化或吸氢可对玻璃表而进行改性(如 Spit 等的早期研究，1981)，如 Ni-Cr，Cu-Zr或 Pd-Zr 系统玻璃。最近 Vanini(1990)用俄歇电子和 X 射线衍射的研究表明，在不同的 Cu-Zr 玻璃中吸氢能产生富 Cu(含 Cu 的微晶)的表面层。在 CO，$O_2$，$CO_2$或 $H_2$中活化的 Pd-Zr 玻璃粉碎成粉末后，含有细小的 Pd 和 ZrO 粒子，这种催化剂的催化作用完全取决于在活化作用中产生的晶态金属粒子的细小程度。对于 Cu-Zr(Vanini，1990)和 Ni-Zr(Spit 等，1981)，由于 Cu 或 Ni 原子可通过由子氢活化而张开的裂纹表面扩散到玻璃表面，从面增强了活度。选择氧化产生的活化机制与吸氢一样(Schlapbach 等，1980)。

另外人们对于金属-类金属玻璃前驱体也进行了一些研究，Guczi 和他的同事们(例如 Kisfaludi 等，1987)用 Fe-B 和 Fe-Ni-B 玻璃作 CO 氢化反应的催化剂，结果发现部分晶化的合金比完全晶化的合金的催化效果更明显，主要是因为在部分晶化的合金中，细小的铁粒子被稳定化。

日本人有关活化电极合金的十分重要的研究工作见9.6.4节。

## 9.6 应　用

到现在为止，金属玻璃的惟一大批量应用是基于某些铁基玻璃的软磁性能作变压器片。然而其它磁性应用以及电催化应用仍在发展之中。一些金属玻璃的高强度和高韧性的应用远远落后子其它应用。

•p. 537•

由于篇幅有限，我们这里只能对以前这方面的工作进行大致介绍，特别是有关变压器

的应用(这本身就是一个很复杂的题目)。我们引用了三篇有关金属玻璃应用的重要综述文章。Luborsky(1983)的书中有一章对有价值的磁性能应用进行了总结，在第五届快速淬冷金属大会上(Steeb 和 Warlimont，1985)发表了近二百篇有关各种应用的文章，其中大部分是有关金属玻璃的，另外在一本有关金属玻璃的书中(Anantharaman，1984)有4章论述其应用。

### 9.6.1 磁应用

用平面浇注法制备的铁基金属玻璃宽片之所以能作为变压器片而得到广泛使用，是因为它具有两个极好的性能：它的磁滞回线比已被使用有半个多世纪的有晶粒取向的 Fe-Si 片要细狭(图9-29)；另外，它的电阻大，与 Fe-Si 晶态合金相比可减小涡流。细窄的磁滞回线同时也带来了磁饱和强度小的问题，这是不可避免的，因为从本质上讲，玻璃的磁化强度无法达到纯铁的水平。经过许多年的努力，人们逐渐认识到金属玻璃的性能优于晶态合金，导致了宽片金属玻璃生产中玻璃成分和生产技术的完善，其中最著名的是 Metglas 玻璃成分 2605 SC，$Fe_{81}B_{13.5}S_{3.5}C_2$(“Metglas”是 Allied-Signal 公司的一个商标)；另一种得到改善的成分是2605 S2，$Fe_{78}B_{13}Si_9$。为了迎接挑战，钢铁业界已开始着手通过使 Si 含量从约3%增至6%来改善晶态 Fe-Si 合金的性能(可同时增加阻抗和减少磁滞伸缩)，并通过快速淬冷的方法来降低脆性，但在性能上它们仍未赶上金属玻璃，只是 Fe-Si 价格比金属玻璃便宜。

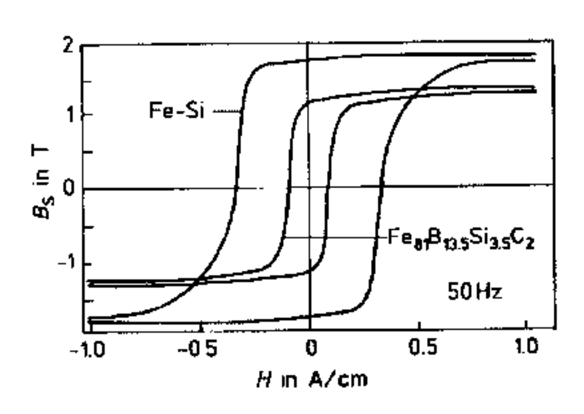



图9-29 Metglas 2605 SC(厚0.4mm)和晶态 Fe-3wt.%Si 片(厚0.3mm)在电力网频率处磁滞环的比较(取自 Hilzinger，由 Anantharaman 重新绘制，1984)

图9-30给出了在对数坐标下，有取向和无取向 Fe-Si 及性能最佳的金属玻璃的磁芯损失(磁滞和涡流)及每公斤磁芯的激励功率比较值。玻璃的优越性显而易见。由于金属玻璃片在工业规模生产中切割、涂层和卷绕等问题得到解决，人们已成功地研制出大量的配电变压器的实验性产品(在美国和日本用于调压到家用的110V)，并对产品的性能进行了评价(Natasingh 和 Liebermann，1987)。有关这种产品的各种设计已有报道(如 Schulz 等，1988)。有关玻璃变压器与 Si-Fe 变压器在经济方面的比较，Bailey 和 Lowdermilk (1985)已有论述。

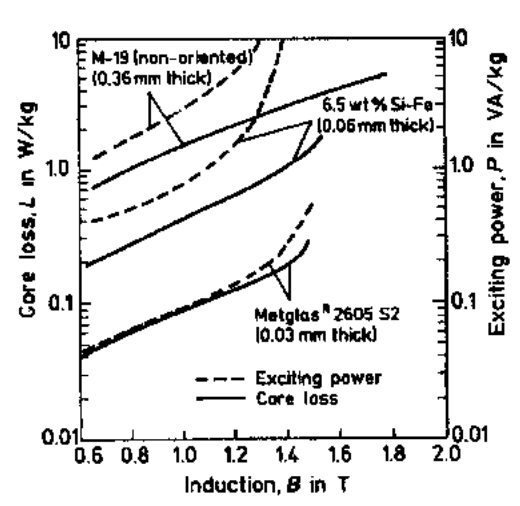



图9-30 有晶粒取向的 Fe-6.5wt%Si 退火合金，无取向的 Fe-3.5wt%Si 退火合金 M19和 Metglas 2605 S2 的磁芯损失和激励功率与在60Hz 的磁感应强度的关系(Das 等，1985a)

·p. 538·

有一点应注意，金属玻璃尚未用于大功率变压器（可能是因为无法制作足够宽的玻璃片）。尽管人们开发了一些金属玻璃，但是对于用于制作高频（kHz）变压器，金属玻璃才开始起步。Datta 等（1982）对 Metglas 2605 S3，$Fe_{70}B_{16}Si_5$的性能作了报道，发现它到100kHz时磁芯损失比超透磁合金和高频铁氧体还要低。研究表明少量的 α-Fe 析出物使磁芯损失变小。玻璃在发动机绕阻市场上看起来并不是很有前景，虽然这一市场十分广阔而且利润丰厚，但对价格十分敏感，这大概是主要原因。

金属玻璃只在小规模上使用，而许多应用开发是在日本和德国，包括传感器、换能器（利用磁致伸缩性）、记录头、可饱和磁芯、磁开关、磁强计和其它在光电工程中使用的器件。对这些应用 Warlimont（1985，1988）做过很好的评述。由窄的磁玻璃带编织成磁屏蔽管或片是另一种重要的应用（Dismukes 和 Sellers，1978），即使是在最小的变形下它们的灵敏度也超过了透磁合金（一种晶态产品），屏蔽作用不受弹性弯曲的影响。实际上，铁基金属玻璃具有将软磁性和机械硬度相结合的独特性能。

### 9.6.2 钎焊箔片

金属玻璃的另一个不大被人注意的商业应用是钎焊（DeCristafaro 和 Bose，1986；Liebermann 和 Rabinkin，1988）。目前，形状复杂构件的炉内钎焊也还是将低熔点的钎焊合金粉末作为粘接剂放在两个被焊接的构件间。许多晶态合金太脆，无法压制成片。而使用粉末的方法易受污染并无法精确控量。人们发现，钎焊合金可通过熔体急冷而形成非晶态片。这种玻璃片有：Cu-P，Ni-Si(B，P)，Co-Si-P，Cu-Ti-Ni（其它成分合金通过熔体急冷产生的是微晶态片）。这种方法制备的非晶态片延展性都很好，而其对应的晶态合金却很脆，因此这种合金预制体可被加工成复杂形状，在钎焊操作中精确地填充在元件之间。这种合金成分的挑选有几个标准，如好的 GFA，低熔点，低的表面张力和具有能减少焊接表面氧化的成分。

·p. 539·

### 9.6.3 机械性能

具有高强度和韧性，并有足够硬度的一些金属玻璃一直受到人们的关注，并很自然地认为这种玻璃可用于复合材料和切削用具的增强。然而无迹象表明这种应用已在市场上出现。有许多年，剃刀制造商们频繁出席讨论金属玻璃的会议，但他们现在不再这么干了，并且至今还无玻璃剃刀出现（我们可以仔细考虑一下为这种剃刀做广告所应采取的策略，它真能上市吗！）。也许为金属玻璃开刃而不引起局部晶化是不可能的？已发明出用于眼科手术的极尖细的金属玻璃针，并且现在已被使用（J. V. Wood，私人通信）。而这种针尖是用机械方法还是用电解方法制作的尚未揭晓。已有实验结果指出（Warilimont，1980），有些金属玻璃有极高的抗弯曲疲劳能力，这意味着可以用这些玻璃带制作承受大量交变载荷的弹簧。

表9-3（Cahn，R. W.，1980）比较了几种潜在的和已经实用的增强纤维和带的机械性能，其中重点比较了密度补偿的强度和刚度。与其它材料（如石墨和 Kevlar）相比，大多数金属玻璃密度太大而被限制了使用。含 Be 玻璃曾被认为很有希望，但从未付诸于生产，主要是因为 Be 对身体有害。现在人们对 Al 基新型金属玻璃有很大的兴趣（见9.3.1节）；其

中的一个典型成分列在表9-3中。有实验表明(Bechet 等,1989),最好的 Al 基金属玻璃的强度是强度最高的商品化晶态 Al 基合金的两倍,其抗腐蚀能力也远强于任何商品化的铝合金。

**表9-3 几种连续的丝和带的拉伸性能**

| 材 料 | 屈服应力 $\sigma_y$(GPa) | 相对密度 $d$ | $\sigma_y d^{-1}$(GPa) | 杨氏模量 E(GPa) | $Ed^{-1}$(GPa) |
|---|---|---|---|---|---|
| S 玻璃($SiO_2$-$Al_2O_3$-MgO) | 5.0 | 2.5 | 2.0 | 85 | 34 |
| 碳纤维(高屈服 PAN 型)[a] | 3.2 | 2.6 | 1.7 | 490 | 153 |
| B 细丝(缠在 W 芯上)[a] | 2.5—4.5 | 2.6 | 1.0—1.7 | 380 | 146 |
| SiC 微晶细丝[a] | 3.5 | 2.6 | 1.4 | 200 | 77 |
| Kevlar 纤维(有机聚合物)[b] | 2.8 | 1.5 | 1.9 | 135 | 90 |
| 高碳钢线 | 4.2 | 7.9 | 0.55 | 210 | 27 |
| $Fe_{80}B_{20}$金属玻璃[b] | 3.6 | 7.4 | 0.5 | 170 | 23 |
| $Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$金属玻璃[b] | 2.3 | 4.1 | 0.55 | 105 | 26 |
| $Ti_{60}Be_{35}Si_5$金属玻璃[b] | 2.5 | 3.9 | 0.65 | ~110 | ~28 |
| $Cu_{50}Zr_{50}$金属玻璃[b] | 1.8 | 7.3 | 0.25 | 85 | 12 |
| $Al_{87}Y_8Ni_5$金属玻璃[b] | ~1.1 | ~3.0 | 0.38 | 71 | 24 |

[a] 热阻材料。

[b] 有延展性的材料。

·p.540·

几年前人们研究了用金属玻璃带增强以聚合物为基体的复合材料(Fels 等,1984),效果颇好。最近人们采用同种方法,用少量金属玻璃带增强玻璃陶瓷(Vaidya 和 Subramanian,1990)。对两种商品化玻璃,用2605 SC 和 Ni-Co-Mo-Fe-B 玻璃进行试验,后者强度高(屈服强度为1300MPa),晶化温度也高(约605℃)。粉末状的玻璃前驱体填充在平行放置的金属玻璃带间,加热至400—450℃,玻璃先驱体先烧结再晶化,形成无气孔基体,而金属玻璃带不发生晶化。只要加1vol%的玻璃带就可使断裂弹性模量加倍,断裂韧性增大到3倍多。有研究结果表明,除了使用玻璃带,还可使用通过旋转水-旋甩法熔体急冷工艺制备的细丝来进行增强。Hagiwara 等(1985)指出,通过添加 Nb,Ta,Cr 或 Mo 增强 Fe 基玻璃细丝,使其具有高的屈服强度和极高的疲劳强度。

这种细丝的另一种应用是摩托车轮胎的补强,也是一个巨大的市场。Ohnaka(1986)首先提出这种想法,也正是他发展了旋转水-旋甩法熔体急冷工艺,制备出直径约0.1mm的细丝,随后一家美国公司研究结果表明,带有适当涂层的 Fe-Si-B 非晶态丝达到了轮胎补强的要求,即:拉伸强度高,与橡胶的结合性好,抗疲劳和抗腐蚀性能优越(Ogino,1986)。日本的研究人员还在继续开发这种应用。

如前所述,复合材料中的增强看起来是利用金属玻璃机械性能的最主要的应用,但是大尺寸金属玻璃也可能由金属玻璃粉的固化而形成,这可以通过热等静压或爆炸压缩的方法,不会使粉末晶化。Bechet 等(1989)指出 Al 基金属玻璃粉末是很容易制备的。但是至今 Al 基金属玻璃的应用前景仍然是值得深思的。

有关金属玻璃的磨损和摩擦性能实验已有报道，但是至今仍无有关结果的明晰的概括。一些非晶涂层（最典型的是$(W_{0.6}Re_{0.4})_{76}B_{24}$）的抗磨损性能比无涂层钢大幅度提高（Thakoor 等，1985）。

·p. 541·

### 9.6.4 化学性能

一些金属玻璃具有良好的抗腐蚀性能，因而可用作恶劣环境下的保护材料。问题是整个容器无法全部用金属玻璃制作，因此在某些场合可考虑用玻璃涂层。这可通过对普通基底（如低碳钢）上适当成分的涂层进行激光非晶化来实现（第15卷第3章）。涂层的成分必须慎重挑选，因为对于激光非晶化过程，在两个相继的激光斑点的重叠部分可能会产生局部晶化。但是，如果使用合适的光学系统，激光束可使一些较难加工的表面非晶化，如容器的内表面。图9-31给出了用激光处理与熔体旋甩工艺所制备的富 Cr 金属玻璃以及相应的晶态合金的电化学性能的比较结果。

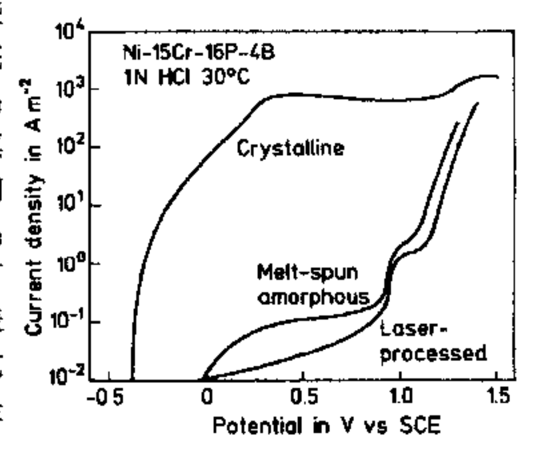



图9-31 熔体旋甩法或表面激光非晶化法制备的 Ni-Cr-P-B金属玻璃在 INHCl 中的电化学性能与未非晶化的同种合金的比较（Yoshioka 等，1987）

另外一种可使涂层和非晶化过程一步完成的工艺是溅射。用这种方法已制备出的一些涂层显示出极好的抗腐蚀性能（Hashimoto，1992；Diegle 和 Hashimoto，1988）。正如我们前面所见，这种工艺还有一个优点：可形成非晶合金的成分范围很宽。非晶态 Cu-Ta（20—80at%Ta）甚至在12N HCl 中也能自发钝化；它的抗蚀能力远远超过了对酸有极好抗腐蚀性能的晶态 Ta。

一些应用场合可直接采用熔体旋甩法制备的玻璃，而不需再经涂层过程。因此，a-Fe-Cr-P-C 带可用作电磁过滤器中的活性元素从水中去掉铁锈（Kawashima 等，1985）。因为在带的边缘磁场最强，使用的带宽度小。由于抗腐蚀性强，过滤器中的活性元素寿命长。

日本的一个研究组作了大量的有关金属玻璃的抗腐蚀和电化学性能的研究，他们也研究出了用作电催化的活化电极的非晶材料（Hashimoto，1992），目的是为了让电极对某些特定的电化学反应的催化活性高。例如电解热的浓 NaCl 溶液制备氯气，阳极必须对 $Cl_2$ 的生成反应有高的电催化活性，而对 $O_2$的生成反应的电催化活性低。在 Pd 族中，没有哪一个金属既具有好的活性又有高的抗腐蚀性，但 Pd 基金属玻璃被证明具有这些优良性能。但这些合金的性能还不足以用来电解海水，而海水远比工业盐水稀。这是因为在用热碱溶液去除表面的 Zn 的浸出过程之后，Zn 又通过低温扩散过程到达玻璃态电极的表面层，使比表面积大幅度提高，从面提高了电催化活性。金属玻璃的电阻大对电极工作不利，日本的这一研究小组发明了在导电性良好的普通金属上镀制玻璃涂层的方法。

·p. 542·

利用金属玻璃还可提高萃取冶金中用于电解制备金属的电极的性能。通过将少量 Pd 族金属掺在 Ni-Nh 和 Ni-Ta 这样的玻璃中，使电极表面具有符合要求的电极活性和抗腐

蚀性(Diegle 和 Hashimoto,1988)。

### 9.6.5 扩散障垒

在制造复杂的多级集成电路过程中,在用于连接电路元件的 Si 和 Al 层间必须有一扩散障垒(阻挡层),这是因为在电路制作的后期或在高温使用过程中 Si 和 Al 在高温下会发生反应。人们曾经试验过许多晶态扩散障垒,直至1981年,在首届高温电子学会上,人们提出使用金属玻璃,并且实验很快就证明许多金属-金属二元玻璃都十分有效(Cahn(1986b)对这种观点形成初期时的优缺点进行了评述),基本原理示于图9-32。在较低的温度下,金(作为典型扩散剂)在 $Ni_{55}Nb_{45}$ 玻璃中的扩散速度远低于其在相应的晶态合金中的扩散速度,因为在这一较低的温度范围里,多晶中的扩散受晶界输运的控制,而在非晶中扩散不是这样的。从图中可见,在400℃时扩散系数相差七个数量级!成分接近等原子百分比的 Ta-Ir 玻璃,是至今发现的最不易晶化的玻璃(因此抗扩散的能力也很强),其 $T_{cryst}\approx 900$℃,因此它可能是最合适用作扩散障垒的材料。最近的研究(de Rens,1990)表明,直至800 C,这种玻璃中的互扩散可忽略不计。然而,由于这种玻璃在更高温度时会与 Si 或 Al 发生化学反应,限制了它的最高使用温度。使用 Ta-Ir 作为扩散障垒的另一个大问题是,这种玻璃很稳定,使得印刷电路成型过程中的刻蚀过程不易进行。

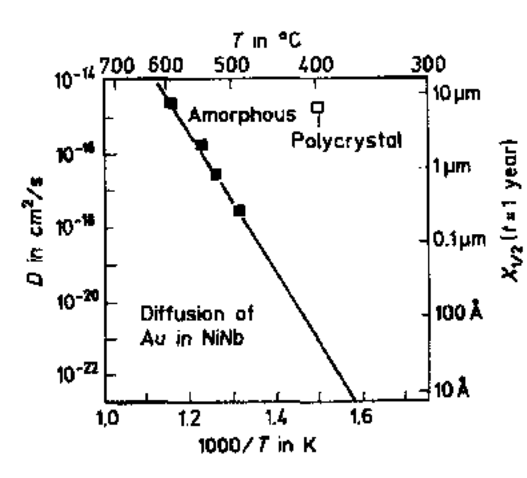



图9-32 金在非晶和多晶 $Ni_{55}Nb_{45}$ 中的扩散系数。右面的纵坐标为在一年中的扩散距离(Doyle 等,1982)

Ta-Ir 玻璃合金已成功地用作 Si 基底和 Y-Ba-Cu-O 陶瓷超导玻璃层间的扩散障垒(de Reus 等,1988)。

### 9.6.6 用于反玻璃化的金属玻璃前驱体

·p. 543·

用高度合金化的金属玻璃作为制备细粒晶体合金前驱体的研究得到人们的重视,尽管它与玻璃陶瓷的设计研究相比还只是微乎其微。Ray(1981)在这方面进行了首批研究,他所用的合金是 Fe,Ni,Al,Cr,Mo,Co 和 W 等多种元素组合,并加入5—12at%的 B 或其它类金属以促进玻璃的形成。这一项很有意义的工作后来再没有继续下去,直至最近 Arnberg 等通过对玻璃态 Fe-Cr-Mo-C-B 或 Fe-Cr-Mo-C-V 玻璃进行反玻璃化处理发展了一系列工具钢(Arnberg,1991)。继 Ray 的工作之后,Das 等(1985b)和 Vinberg 等(1985)采用同样的思路研究制备了一些合金。Das 等发展了 Ni-Mo-B 和 Ni-Al-Ti-X-B 合金,后来又发展了加 Cr 的 Ni-Mo 合金。这些合金都是通过熔体急冷、精磨和挤出或高压冲击面化而制备的(第15卷第4章)。在加工过程中,包括 $Ni_4Mo$,$Ni_3Mo$,$Ni_2No$ 和 $Ni_3(Al,Ti)$ 等有序相和稳定的硼化物一起从晶态基体中析出。这一系列合金已商品化,商标名为“Detrium”(Vineberg,1985),其中性能最佳的合金具有超过高级工具钢的优良的高温性

能。

至今这种反玻璃化方法在工业上最重要的应用是制备稀土永磁铁。我们现在所使用的磁铁均以 $Nd_2Fe_{14}B$ 这一强矫顽相为基础，磁铁的制备可采用以下两种方法之一：烧结合金粉末或先用熔体旋甩法制备玻璃，然后进行反玻璃化处理，或直接通过淬冷形成微晶结构。熔体急冷方法是由 Croat (1984)等发明的，在大规模工业生产磁铁中大量使用。这一过程的复杂性和逐渐改进在 Bushchow(1986)的一篇综述中有所介绍。图 9-33说明了为什么无论采用直接淬冷形成微晶相或是先形成玻璃后再进行热处理的方法均存在一最佳淬冷速率。希望获得硬磁相，应完全避免形成软磁相。为了获得高矫顽性，希望晶粒尺寸小。对于 Nb-Fe-B 系玻璃前驱体进行反玻璃化的工艺过程仍正受到广泛关注，因此 Jha 等(1991)通过反玻璃化过程制备了亚稳中间相。研究表明，$Nd_2Fe_{14}B$ 相本身在退火过程中会逐渐变化，这一点可由居里温度的逐渐变化看出。

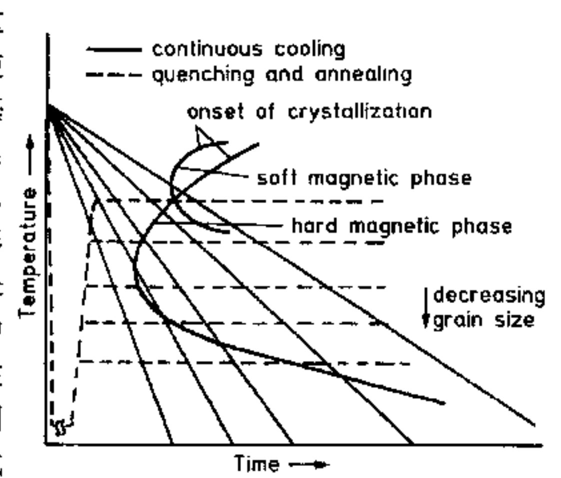



图 9-33　时间-温度-转变图。利用此图可找出制备 Nb-Fe-B永磁铁的最佳条件(Warlimont,1985)

现在人们开始尝试用反玻璃化方法制备纳米结晶软磁合金，例如 Fe-Cu-Nh-Si-B 成分的系列合金(Herzer,1991)。对于这种合金，人们认为纳米结晶的形成是源于结晶过程中极大量均匀成核的发生。

## 9.7 致　谢

感谢 A. L. Greer 博士对本章的认真审阅。

# 9.8 参考文献


Ananthararaman, T. R. (Ed.) (1984), *Metallic Glasses – Production, Properties and Applications*. Aedermannsdorf: Trans. Tech., pp. 203–292.

Aoki, K., Li, X. G., Masumoto, T. (1991), paper presented at *7th. Conf. on Rapidily Quenched Metals*, Stockholm, 1990. To be published in *Mater. Sci. Eng*.

Argon, A. S., Megusar, J., Grant, N. J. (1985), *Scripta Metall. 19*, 591.

Arnberg, L., Larsson, E., Savage, S., Inoue, A., Yamaguchi, S., Kikuchi, M. (1991), paper presented at *7th Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Stockhohn, 1990. To be published in *Mater. Sci. Eng*.

Atzmon, M., Unruh, K. M., Johnson, W. L. (1985), *J. Appl. Phys. 22*, 707.

Bagley, B. S., Chen, H. S. (1979), in: *Laser-Solid Interactions and Laser Processing – 1978*: Ferris, S. D., Leamy, H. J., Prate, J. M. (Eds.). Amer. Inst. Phys. Conf. Proc. Vol. 50, p. 97.

Bailey, D. J., Lowdermilk, L. A. (1985), in: *Rapidly Quenched Metals* (Proc. 5th Conf.): Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 1625–1628.

Barbour, J. C., de Reus, R., Denier van der Gon, A. W., Saris, F. W. (1987), *J. Mater. Res. 2*, 169.

Battezzati, L. (1990), *Phil. Mag. B61*, 511.

Battezzati, L., Greer, A. L. (1989), *Acta Metall. 37*, 1791.

Bechet, D., Regazzoni, G., Dubois, J.-M. (1989), *Pour la Science* (May), n° 139, p. 30.

Beke, D. L., Bakker, H., Loeff, P. I. (1990), *J. de Physique France* (Colloques) *51*, C4, 63–69.

Bergmann, G. (1976), *Physics Reports 27*, 159.

Bhatnagar, A. K., Rhie, K. W., Naugle, D. G., Wolfenden, A., Zhang, B. H., Calloway, T. O., Bruton, W. D., Hu, C.-R. (1990), *J. Phys. Condens. Matter 2*, 2625.

Bickerdike, R. L., Clark, D., Eastabrook, J. N., Hughes, G., Mair, W. N., Partridge, P. G., Ranson, H. C. (1986), *Internat. J. of Rapid. Solidif. 2*, 1.

Bloch, J. (1962), *J. Nucl. Mater. 6*, 203.

Bordeaux, F., Yavari, A. R. (1990), *J. Appl. Phys.*, in press.

Bormann, R., Gärtner, F., Haider, F. (1988), *Mater. Sci. Eng. 97*, 97.

Brenner, A. (1963), *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*, 2nd Ed. New York: Academic Press.

Brenner, A., Couch, D. E., Williams, E. K. (1950), *J. Res. Nat. Bur. Stand. 44*, 109.

Buckel, W. (1954), *Z. Phys. 138*, 136.

Buckel, W., Hilsch, R. (1952), *Z. Phys. 131*, 420; (1954), *Z. Phys. 8*, 109; (1956), *146*, 27.

Buschow, K. H. J. (1982), *Solid State Commun. 43*, 171.

Buschow, K. H. J. (1984), *J. Phys. F14*, 593.

Buschow, K. H. J. (1986), *Mater. Sci. Reports 1*, 1.

Cahn, J. W. (1980), in: *Rapid Solidification Processing, Principles and Technologies II*: Mehrabian, R., Kear, B. H., Cohen, M. (Eds.). Baton Rouge: Claitor's Publishing Division, pp. 24–34.

Cahn, R. W. (1980), *Contemp. Phys. 21*, 43.

Cahn, R. W. (1982), *J. de Physique France (Colloques) 43*, C9.

Cahn, R. W. (1983), in: *Physical Metallurgy*: Cahn, R. W., Haasen, R. W. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 1779–1852.

Cahn, R. W. (1986a), in: *Science and Technology of the Undercooled Melt*: Sahm, P. R., Jones, H., Adam, C. M. (Eds.). Dordrecht: Martinus Nijhoff, pp. 73–80.

Cahn, R. W. (1986b), *J. Vac. Sci. Technol. A 4*, 3071.

Cahn, R. W. (1989), *Nature 341*, 183.

Cahn, R. W. (1990), in: *Basic Features of the Glassy State*: Colmenero, J., Alegría, A. (Eds.). Singapore: World Scientific, pp. 282–296.

Cahn, R. W., Johnson, W. L. (1986), *J. Mater. Res. 1*, 724.

Cahn, R. W., Pratten, N. A., Scott, M. G., Sinning, H. R., Leonardsson, L. (1984), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 28*, pp. 241–252.

Calka, A., Radlinksi, A. P. (1989), *Mat. Sci. Eng. A 118*, 131.

Calvo, M. (1991), paper presented at *7th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Stockhohn, 1990. To be published in *Mater. Sci. Eng.*

Cantor, B. (1986), in: *Amorphous Metals and Semiconductors*: Haasen, P., Jaffee, R. I. (Eds.). Oxford: Pergamon Press, pp. 108–123.

Chason, E. H., Mizoguchi, T. (1987), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 80, 61–67.

Chason, E. H., Greer, A. L., Kelton, K. F., Pershan, P. S., Sorensen, L., Spaepen, F., Weiss, A. H. (1985), *Phys. Rev. B 32*, 3399.

Chaudhari, P., Spaepen, F., Steinhardt, P. J. (1983), in: *Glassy Metals II*: Beck, H., Güntherodt, H.-J. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 127–168.

Chen, L. C., Spaepen, F. (1988), *Nature 336*, 366.

Chen, L. C., Spaepen, F. (1991), *J. Appl. Phys. 69*, 679.

Chen, H. S., Kimerling, L. C., Poate, J. M., Brown, W. L. (1978), *Appl. Phys. Lett. 32*, 461.

Clemens, B. M., Gilgenbach, R. M., Bidwell, S. (1987), *Appl. Phys. Lett. 50*, 495.

Comberg, A., Ewert, S., Wühl, H. (1975), *Z. Phys. B 20*, 165.

Croat, J. J., Herbst, R. W., Lee, R. W., Pinkerton, F. E. (1984), *J. Appl. Phys. 55*, 2078.

Dahlgren, S. D. (1983), in: *Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Rapidly Quenched Metals III)*, Vol. 2: Cantor, B. (Ed.). London: Metals Society, pp. 36–47.

Das, S. K., DeCristofaro, N. J., Davis, L. A. (1985a), in: *Rapidly Quenched Metals (Proc. 5th Int. Conf.)*: Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.). Amster-

dam: North-Holland, pp. 1621–1624.

Das, S.K., Okazaki, K., Adam, C.M. (1985b), in: *High Temperature Alloys – Theory and Design:* Stiegler, J.O. (Ed.). Warrendale: The Metallurgical Society, p. 451.

Datta, A., DeCristofaro, N.J., Davis, L.A. (1982), in: *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals:* Masumoto, T., Suzuki, K. (Eds.). Sendai: Japan Inst. of Metals, pp. 1007–1010.

Davies, H.A. (1976), *Phys. and Chem. of Glasses 17,* 159.

Davies, H.A. (1978), in: *Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Rapidly Quenched Metals III):* Cantor, B. (Ed.). London: Metals Society. Vol. 1, pp. 1–21.

DeCristofaro, N., Bose, N. (1986), in: *Rapidly Solidified Materials:* Lee, P.W., Carbonara, R.S. (Eds.). Metals Park: American Society for Metals, pp. 415–424.

Denier van der Gon, A.W., Barbour, J.C., de Reus, R., Saris, F.W. (1987), *J. Appl. Phys. 61,* 1212.

de Reus, R. (1990), *Doctoral Dissertation,* Utrecht.

de Reus, R., Saris, F.W., Baller, T.S. (1988), *J. Less-Common Metals, 145,* 621.

Diegle, R.B., Hashimoto, K. (Eds.) (1988), *Proc. Symposium on Corrosion, Electrochemistry and Catalysis of Metallic Glasses.* Pennington: The Electrochemical Society.

Dietz, G. (1977), *J. Magn. & Magn. Mater. 6,* 47.

Dismukes, J.P., Sellers, G.J. (1978), in: *Rapidly Quenched Metals III, Vol. 2:* Cantor, B. (Ed.). London: The Institute of Metals, pp. 205–212.

Dixmier, J., Guinier, A. (1970), *Fizika (Belgrade) 2 (Supplement 2),* 9.1.

Donald, I.W., Davies, H.A. (1978), *J. Non-Cryst. Solids 30,* 77.

Doyle, B.L., Peercy, P.S., Wiley, J.D., Perepezko, J.H., Nordman, J.E. (1982), *J. Appl. Phys. 5,* 6168.

Drehman, A.J., Greer, A.L. (1984), *Acta Metall. 32,* 323.

Duflos, B., Cantor, B. (1982), *Acta Metall. 30,* 323.

Dubey, K.S., Ramachandrarao, P. (1990), *Int. J. of Rapid Solidif. 5,* 127.

Duwez, P. (1951), *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Engrs. 191,* 765.

Duwez, P. (1967a), *Trans. Amer. Soc. Metals 60,* 607.

Duwez, P. (1967b), in: *Progress in Solid-State Chemistry, Vol. 3:* H. Reiss (Ed.). Oxford: Pergamon Press, pp. 377–406.

Duwez, P., Willens, R.H., Klement, Jr., W. (1960), *J. Appl. Phys. 31,* 36.

Duwez, P., Willens, R.H., Crewdson, R.C. (1965), *J. Appl. Phys. 36,* 2267.

Egami, T. (1978), *J. Mater. Sci. 13,* 2587.

Egami, T. (1981), in: *Structure and Mobility in Molecular and Atomic Glasses,* Ann. New York: Acad. Sci. Vol. 371, pp. 238–251.

Egami, T. (1986), in: *Amorphous Metals and Semiconductors:* Haasen, P., Jaffee, R.I. (Eds.), Oxford: Pergamon, pp. 222–240.

Egami, T., Aur, S. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 89,* 60.

Egami, T., Waseda, Y. (1984), *J. Non-Cryst. Solids 64,* 113.

Evetts, J.E., Hodson, P.E. (1985), in: Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.): *Rapidly Quenched Metals (Proc. 5th Int. Conf.).* Amsterdam: North-Holland, pp. 671–674.

Faupel, F., Hüppe, P.W., Rätzke, K. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65,* 1219.

Fecht, H.J., Johnson, W.L. (1990), *J. Non-Cryst. Solids 117/118,* 704.

Fels, A., Friedrich, K., Hornbogen, E. (1984), *J. Mater. Sci. Lett. 3,* 569, 639.

Frank, W., Horváth, J., Kronmüller, H. (1988), *Mater. Sci. Eng. 97,* 415.

Gardiner, R.W., McConnell, M.C. (1987), *Metals and Materials 3,* 254.

Gärtner, F., Bormann R. (1990), *J. de Physique France* (Colloques) *51,* C4–95.

Gerasimov, K.B., Gusev, A.A., Ivanov, E. Yu., Boldyrev, V.V. (1991), *J. Mater. Sci.,* in press.

Gerling, R., Schimansky, F.P., Wagner, R. (1985), in: *Rapidly Quenched Metals (V):* Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 1377–1380, (1988), *Acta Metall. 36,* 575, (1989), *Acta Metall. 37,* 2961, (1990), *Int. J. Rapid Solidification 5,* 137.

Ghosh, G., Chandrasekaran, M., Delaey, L. (1991), *Acta Metall. 39,* 37.

Gibbs, M.R.J., Evetts, J.E., Leake, J.A. (1983), *J. Mater. Sci. 18,* 278.

Giessen, B.C. (1981), *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals:* Masumoto, T., Suzuki, K. (Eds.). Sendai: Japan Institute of Metals, pp. 213–216.

Gillen, A.G., Cantor, B. (1985), *Acta Metall. 33,* 1813.

Graham, Jr., C.D. (1959), in: *Magnetic Properties of Metals and Alloys.* Cleveland: Amer. Soc. Metals, pp. 288–329.

Greer, A.L. (1982), *Acta Metall. 30,* 171.

Greer, A.L. (1988), *Mater. Sci. Eng. 97,* 285.

Greer, A.L. (1989), in: *Advanced Metallic and Ceramic Materials, Proceedings of an EC/Yugoslavia Colloquium:* Rogers, M.D., Jovicević, J. (Eds.). EUR 12274 EN. Luxembourg: Commission of the European Communities, pp. 183–202.

Greer, A.L. (1990), *Phil. Mag. B61,* 525.

Greer, A.L., Spaepen, F. (1981), in: *Structure and Mobility in Molecular and Atomic Glasses,* Ann. N.Y. Acad. Sci., Vol. 371, pp. 218–234.

Greer, A.L., Dyrbye, K., Aaen Andersen, L.-U., Somekh, R.E., Bøttiger, J., Janting, J. (1990), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 187,* 3–14.

Hafner, J. (1981), in: *Glassy Metals I:* Güntherodt, H.-J., Beck, H. (Eds.). Berlin: Springer-Verlag, pp. 93–140.

Hafner, J. (1983), *Phys. Rev. B28,* 1734.

Hafner, J. (1986), in: *Amorphous Metals and Semiconductors:* Haasen, P., Jaffee, R.I. (Eds.). Oxford: Pergamon, pp. 151–167.

Hagiwara, M., Inoue, A., Masumoto, T. (1985), in: *Rapidly Quenched Metals (Proc. 5th Conf.):* Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.). Amsterdam: North-Hol-

land, pp. 1779–1782.
Harris, J. H., Curtin, W. A., Schultz, L. (1988), *J. Mater. Res. 3*, 872.
Haruyama, O., Asahi, N. (1991), *J. Mater. Sci. 26*, 1851.
Hashimoto, K. (1985), in: *Rapidly Quenched Metals (Proc. 5th Int. Conf.)*: Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 1449–1456.
Hashimoto, K. (1992), in: *Rapidly Solidified Alloys – Processes, Structures, Properties and Applications*: Liebermann, H. H. (Ed.). New York: Dekker. In press.
Haug, E., Hedgecock, N., Buckel, W. (1975), *Z. Phys. B 22*, 237.
Hayzelden, C., Rayment, J. J., Cantor, B. (1983), *Acta Metall. 1*, 379.
He, Y., Poo, S. J., Shiflet, G. J. (1988), *Science 241*, 1640.
Herzer, G. (1991), *Mater. Sci. Eng. A 133*, 1.
Highmore, R. J. (1990), *J. de Physique France* (Colloques) *51*, C4–37.
Highmore, R. J., Greer, A. L. (1989), *Nature 339*, 363.
Hoshino, S., Laitinen, H. A., Hoflund, G. B. (1986), *J. Electrochem. Soc. 133*, 681.
Huizer, E., van den Beukel, A. (1987), *Acta Metall. 35*, 2843.
Inoue, A., Masumoto, T. (1990), in: *Second Supplementary Volume of the Encyclopedia of Materials Science and Engineering*: Cahn, R. W. (Ed.). Oxford: Pergamon, pp. 660–667.
Jha, A., Buckley, R. A., Davies, H. A. (1991), *Mater. Sci. Eng. A 133*, 490.
Johnson, W. L. (1986), *Progr. Mater. Sci. 30*, 81.
Johnson, W. L., Atzmon, A., van Rossum, M., Dolgin, B. P., Yeh, X. L. (1985), in: *Rapidly Quenched Metals V*: Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 1515–1519.
Johnson, W. L., Yeh, X. L., Atzmon, M. (1985), in: *Amorphous Metals and Semiconductors*: Haasen, P., Jaffee, R. I. (Eds.). Oxford: Pergamon Press, pp. 168–177.
Kamrava, S. J., Söderhohn, S. (1990), *J. Mater. Res. 5*, 1697.
Kawashima, A., Asami, K., Sato, T., Hashimoto, K. (1985), in: *Rapidly Quenched Metals (Proc. 5th Conf.)*: Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 1671–1674.
Kelton, K. F., Greer, A. L. (1986), *J. Non-Cryst. Solids 79*, 295.
Kijek, M. M., Palmer, D. W., Cantor, B. (1986), *Acta Metall. 34*, 1455.
Kirchheim, R. (1988), *Progr. Mater. Sci. 32*, 261.
Kirchheim, R., Sommer, F., Schluckebier, G. (1982), *Acta Metall. 30*, 1054.
Kirchheim, R., Kieninger, W., Huang, X. Y., Filipek, S. M., Rush, J., Udovic, T. (1991), *J. Less-Common Metals* (in press).
Kisfaludi, G., Schay, Z., Guczi, L., Konczos, G., Lovas, A., Kovacs, P. (1987), *Appl. Surf. Sci. 28*, 111.
Kissinger, H. E. (1957), *Analytical Chem. 29*, 1702.
Klement, Jr., W., Willens, R. H., Duwez, P. (1960), *Nature 187*, 869.
Köster, U. (1984), in: Amorphous Metals and Non-Equilibrium Processing: von Allmen, M. (Ed.). Paris: *Editions de Physique*, p. 175.
Köster, U., Herold, U. (1981), in: *Glassy Metals I*: Güntherodt, H.-J., Beck, H. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 225–259.
Köster, U., Schünemann, U. (1992), in: *Rapidly Solidified Alloys*: Liebermann, H. H. (Ed.). New York: Dekker. In press.
Kramer, J. (1934), *Ann. Phys. 19*, 37; *Z. Phys. 106*, 675.
Krishnanand, K. D., Cahn, R. W. (1975), *Scripta metall. 9*, 1259.
Kui, H.-W., Greer, A. L., Turnbull, D. (1984), *Appl. Phys. Lett. 45*, 615.
Künzi, H.-U. (1983), in: *Glassy Metals II*: Beck, H., Güntherodt, H.-J. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 169–216.
Lashmore, D. S., Weinroth, J. F. (1982), *Plating and Surface Finishing*, (August), 72.
Lashmore, D. S., Bennett, L. H., Schone, H. E., Gustafson, P., Watson, R. E. (1982), *Phys. Rev. Lett. 48*, 1760.
Leake, J. A., Woldt, E., Evetts, J. E. (1988), *Mater. Sci. Eng. 97*, 469.
Lee, P. Y., Jang, J., Koch, C. C. (1988), *J. Less-Common Metals 140*, 73.
Legresy, J. M., Blanpain, B., Mayer, J. W. (1988), *J. Mater. Res. 3*, 884.
Leusink, G. J., van den Beukel, A. (1988), *Acta Metall. 36*, 3019.
Liebermann, H. H., Rabinkin, A. (1988), in: *Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Supplementary Volume 1*: Cahn, R. W. (Ed.). Oxford: Pergamon, pp. 59–63.
Liebermann, H. H., Marti, J., Martis, R. J., Wong, C. P. (1989), *Metall. Trans. 20 A*, 63.
Limoge, Y. (1990), *Acta Metall. 38*, 1733.
Lin, C.-J., Spaepen, F. (1984), *MRS Symp. Proc. Vol. 28*, pp. 75–80.
Liu, P. L., Yen, R., Bloembergen, B., Hodgson, R. T. (1979), *Appl. Phys. Lett. 34*, 864.
Luborsky, F. E. (1980), in: *Ferromagnetic Materials*: Wohlfahrt, E. P. (Ed.). Vol. 1. Amsterdam: North-Holland, 451–529 (esp. pp. 511–514).
Luborsky, F. E. (1983), in: *Amorphous Metallic Alloys*: Luborsky, F. E. (Ed.). London: Butterworth, pp. 360–380.
Luborsky, F. E., Becker, J. J., Walter, J. L., Liebermann, H. H. (1979), *IEEE Trans. Magn. MAG-13, 953*, 1653.
Luzzi, D. E., Meshii, M. (1986), *Scripta Metall. 20*, 943.
Luzzi, D. E., Meshii, M. (1988), *J. Less-Common Metals 140*, 193.
Macedo, P. B., Napolitano, A. (1967), *J. Res. NBS, 71 A*, 231.
Mader, S., Nowick, A. S., Widmer, H. (1967), *Acta Metall. 15*, 203, 215.
Martin, G., Gaffet, E. (1990), *J. de Physique France*

(Colloques) *51*, C4–71.
Massalski, T. B. (1986), in: *Amorphous Metals and Semiconductors:* Haasen, P., Jaffee, R. I. (Eds.). Oxford: Pergamon, pp. 178–187.
Massalski, T. B., Woychik, C. G. (1985), *Acta Metall. 33*, 1873.
Mehrer, H., Dörner, W. (1989), *Defect and Diffusion Forum 66/69*, 189.
Meng, W. J., Nieh, C. W., Ma, E., Fultz, B., Johnson, W. L. (1988), *Mater. Sci. Eng. 97*, 87.
Molnár, Á., Smith, C. V., Bartok, M. (1989), *Advances in Catalysis, 36*, 329.
Morris, D. G. (1982), *Acta Metall. 29*, 1213.
Motorin, V. I. (1983), *Phys. Stat. Sol. (a) 80*, 447.
Müller, W. H.-G., Baumann, F., Buckel, W. (1975), *Thin Solid Films 28*, 83.
Nachtrieb, N. H. (1976), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80*, 678.
Nagel, S. R., Tauc, J. (1977), *Solid State Comm. 22*, 129.
Nash, P., Schwarz, R. B. (1988), *Acta Metall. 36*, 3047.
Natasingh, D. M., Liebermann, H. H. (1987), *IEEE Trans. on Power Delivery, Vol. PWRD-2, no. 3*, 843.
Newcomb, S. B., Tu, K. N. (1986), *Appl. Phys. Lett. 48*, 1436.
Ogino, T. (1986), *French patent* 2 569 143.
Ohnaka, I. (1985), *Int. J. Rapid Solidification 1*, 219.
Okamoto, P. R., Rehn, L. E., Pearson, J., Bjhadra, R., Grimsditch, M. (1988), *J. Less-Common Metals, 140*, 231.
Piller, J., Haasen, P. (1982), *Acta Metall. 30*, 1.
Poate, J. M., Peercy, P. S., Thompson, M. O. (1987), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 57*, 466.
Polk, D. E. (1972), *Acta Metall. 20*, 485.
Polk, D. E., Giessen, B. C. (1978), in: *Metallic Glasses:* Gilman, J. J.,. Leamy, H. J. (Eds.). Metals Park: American Society for Metals, pp. 1–35.
Polman, A., Jacobson, D. C., Coffa, S., Poate, J. M., Roorda, S., Sinke, W. C. (1990), *Appl. Phys. Lett.*, in press.
Ponyatovsky, E. G., Barkalov, O. I. (1991), *Mater. Sci. Eng. A133*, 726.
Ramachandrarao, P. (1980), *Z. Metallkde. 71*, 172.
Ramachandrarao, P. (1984), in: *Metallic Glasses – Production, Properties and Applications:* Anantharaman, T. R. (Ed.). Aedermannsdorf: Trans. Tech. Publications, pp. 31–63.
Ray, R. (1981), *J. Mater. Sci. 16*, 2924, 2927.
Riveiro, J. M., Hernando, A. (1985), *Phys. Rev. 32*, 5102.
Roorda, S. (1990), *Doctoral Thesis*, University of Utrecht.
Rubin, J. B., Schwarz, R. B. (1989), *Appl. Phys. Lett. 55*, 36.
Russell, K. C. (1985), *Proc. Internat. Seminar on Solute-Defect Interactions*, Kingston, Ontario. Oxford: Pergamon Press.
Sakata, M., Cowlam, N., Davies, H. A. (1981), *J. Phys. F11*, L157.
Saunders, N., Miodownik, A. P. (1986), *J. Mater. Res. 1*, 38.
Schlapbach, L., Seiler, A., Stucki, F., Siegmann, H. C. (1980), *J. Less-Common Metals 73*, 145.
Schlögl, R. (1985), in: *Rapidly Quenched Metals (Proc. 5th Int. Conf.):* Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 1723–1727.
Schröder, H., Samwer, K. (1988), *J. Mater. Res. 3*, 461.
Schröder, H., Samwer, K., Köster, U. (1985), *Phys. Rev. Lett. 54*, 19.
Schultz, L. (1989), in: *New Materials by Mechanical Alloying Techniques:* Arzt, E., Schultz, L. (Eds.). Oberursel: DGM Informationsgesellschaft Verlag, pp. 53–72.
Schultz, L., Hellstern, E. (1987), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 80*, 3.
Schulz, R., Chretien, N., Alexandrov, N., Aubin, J., Roberge, R. (1988), *Mater. Sci. Eng. 99*, 19.
Schwarz, R. B. (1988), in: *Advances in Phase Transitions:* J. D. Embury, G. R. Purdy (Eds.). Oxford: Pergamon Press, pp. 167–177.
Schwarz, R. B., Johnson, W. L. (1983), *Phys. Rev. Lett. 51*, 415.
Schwarz, R. B., Johnson, W. L. (Eds.) (1988), *Proc. Conf. on Solid State Amorphizing Transformation, J. Less-Common Metals 140*, 1–399.
Schwarz, R. B., Koch, C. C. (1983), *Appl. Phys. Lett. 49*, 146.
Schwarz, R. B., Nash, P. (1989), *JOM 41 (1)*, 27.
Schwarz, R. B., Petrich, R. R. (1988), *J. Less-Common Metals 140*, 171.
Scott, M. G. (1983), in: *Amorphous Metallic Alloys:* Luborksy, F. E. (Ed.). London: Butterworth, pp. 144–168.
Scott, M. G., Kursumović, A. (1982), *Acta Metall. 30*, 853.
Sharma, S. K., Banerjee, S., Kudleep, S., Jain, A. K. (1989), *J. Mater. Res. 4*, 603.
Simpson, A. W., Hodkinson, P. A. (1972), *Nature 237*, 320.
Sinke, W. C., Roorda, S., Saris, F. W. (1988 a), *J. Mater. Res. 3*, 1201.
Sinke, W. C., Warabisako, T., Miyao, M., Tokuyama, T., Roorda, S., Saris, F. W. (1988 b), *J. Non-Cryst. Solids 99*, 308.
Sinning, H.-R., Nicolaus, M. M., Haessner, F. (1991), *Mater. Sci. Eng. A133*, 371.
Spaepen, F. (1977), *Acta Metall. 25*, 407.
Spaepen, F., Taub, A. I. (1983), in: *Amorphous Metallic Alloys:* Luborsky, F. E. (Ed.). London: Butterworth, pp. 231–256.
Spaepen, F., Turnbull, D. (1979), in: *Laser-Solid Interactions and Laser Processing – 1978:* Ferris, S. D., Leamy, H. J., Prate, J. M. (Eds.). Amer. Inst. Phys. Conf. Proc., Vol. 50, p. 73.
Spaepen, F., Tsao, S. S., Wu, T. W. (1986), in: *Amorphous Metals and Semicondutors:* Haasen, P., Jaffee, R. I. (Eds.). Oxford: Pergamon, pp. 365–378.
Spit, F., Blok, K., Hendriks, E., Winkels, G., Turkenburg, W., Drijver, J. W., Radelaar, S. (1981), in: *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals:* Masumoto, T., Suzuki, K. (Eds.). Sendai: Japan

Inst. of Metals, pp. 1635–1640.
Sprengel, W., Dörner, W., Mehrer, H. (1990), *Z. Metallkde. 81*, 467.
Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.) (1985), *Rapidly Quenched Metals (Proc. 5th Int. Conf.)*. Amsterdam: North-Holland, pp. 1589–1802.
Suslick, K. S., Choe, S.-B., Cichowlas, A. A., Grinstoff, M. W. (1991), *Nature 352*, in press.
Sutton, M., Yang, Y. S., Mainville, J., Jordan-Sweet, J. L., Ludwig, Jr., K. F., Stephenson, G. B. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 288.
Suzuki, Y., Haimovich, J., Egami, T. (1987), *Phys. Rev. B 35*, 2162.
Tanner, L., Ray, R. (1980), *Scripta Metall. 28*, 633.
Taub, A. I. (1984), *IEEE Trans. on Magnetics 20*, 564.
Tendler, R. H. de (1986), *J. Mater. Sci. 21*, 64.
Thakoor, A. P., Lamb, J. L., Khanna, S. K., Mehra, M., Johnson, W. L. (1985), *J. Appl. Phys. 58*, 3409.
Thompson, M. O., Galvin, G. J., Mayer, J. W., Peercy, P. S., Poate, J. M., Jacobson, D. C., Cullis, A. G., Chew, N. G. (1984), *Phys. Rev. Lett. 52*, 2360.
Tomida, T., Egami, T. (1991), *Mater. Sci. Eng. A 133*, 931.
Tsai, R.-Y., Wu, S.-T. (1990), *J. Electrochem. Soc. 137*, 2803.
Turnbull, D. (1974), *J. de Physique 35*, C4–1.
Turnbull, D. (1985), in: *Amorphous Metals and Semiconductors*: Haasen, P., Jaffee, R. I. (Eds.). Oxford: Pergamon Press, 9–23.
Turnbull, D., Cohen, M. H. (1961), *Nature 189*, 131.
Vaidya, R. U., Subramanian, K. N. (1990), *J. Mater. Sci. 25*, 3291.
van den Beukel, A. (1986), in: *Rapidly Quenched Materials*: Lee, P. W., Carbonara, S. (Eds.). Metals Park: Amer. Soc. Metals, p. 193.
van den Beukel, A., Sietsma, J. (1990), *Acta Metall. 38*, 383.
Vanini, F. (1990), *Doctoral dissertation, Swiss Federal Inst. of Techn.*, Zürich.
Vepřek, S., Iqbal, Z., Sarott, F.-A. (1982), *Phil. Mag. B45*, 137.
Vineberg, E. J., Ohriner, E. K., Whelan, E. P., Stapleton, G. E. (1985), in: *Rapidly Solidified Crystalline Alloys*: Das, S. K., Kear, B. H., Adam, C. M. (Eds.). Warrendale: The Metallurgical Society, 306.
Volkert, C. A., Spaepen, F. (1990), *Scripta Metall. 24*, 463.
Vredenburg, A. M., Westendorp, J. F. M., Saris, F. W., van der Pers, N. M., Keijser, Th. D. (1986), *J. Mater. Res. 1*, 775.
Wagner, C. N. J. (1986), in: *Amorphous Metals and Semiconductors*: Haase, P., Jaffee, R. I. (Eds.). Oxford: Pergamon, pp. 54–69.
Walter, J. L., Bacon, F., Luborsky, F. B. (1976), *Mater. Sci. Eng. 24*, 239.
Warburton, W. K., Turnbull, D. (1975), *Diffusion in Solids: Recent Developments*. Nowick, A. S., Burton, J. J. (Eds.). New York: Academic Press, p. 171.
Warlimont, H. (1980), *Physics in Technology 11*, 28.
Warlimont, H. (1985), in: *Rapidly Quenched Metals (Proc. 5th Conf.)*: Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 1599–1609.
Warlimont, H. (1988), *Mater. Sci. Eng. 99*, 1.
Weeber, A. W., Bakker, H. (1988), J. Phys. F: *Met. Phys. 18*, 1359.
Weeber, A. W., Haag, W. J., Wester, A. J. H., Bakker, H. (1988), *J. Less-Common Metals 140*, 119.
Wei, Gao, Cantor, B. (1989), *Acta Metall. 37*, 3409.
Whang, S. H. (1983), *Mater. Sci. Eng. 57*, 87.
Wolf, D., Okamoto, P. R., Yip, S., Lutsko, J. F., Kluge, M. (1990), *J. Mater. Res. 5*, 286.
Wu, T. W., Spaepen, F. (1986), in: *Mechanical Behavior of Rapidly Solidified Materials*: Sastry, S. M. L., MacDonald, B. A. (Eds.). Warrendale: TMS-AIME, p. 293.
Yamasaki, T., Takahashi, M., Ogino, Y. (1985), in: *Rapidly Quenched Metals (V)*: Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 1381–1384.
Yater, J. A., Thompson, M. O. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 2088.
Yavari, A. R. (1986), *J. Mater. Res. 1*, 746.
Yavari, A. R., Hicter, P., Desré, P. (1983), *J. Chim. Physique 79*, 572.
Yeh, X. L., Samwer, K., Johnson, W. L. (1983), *Appl. Phys. Lett. 42*, 242.
Yermakov, A. Ye., Barinov, V. A., Yurchikov, Ye. Ye. (1981), *Phys. Met. Metall. 54*, 935.
Yermakov, A. Ye., Yurchikov, Ye. Ye., Barinov, V. A. (1982), *Phys. Met. Metall. 52*, 50.
Yoshioka, H., Asami, K., Kawashima, A., Hashimoto, K. (1987), *Corros. Sci. 27*, 981.
Zöllzer, K., Bormann, R (1988), *J. Less-Common Metals 140*, 335.

## 一般阅读资料

Anantharaman, T. R. (Ed.) (1984) *Metallic Glasses – Production, Properties and Applications*. Aedermannsdorf: Trans. Tech.
Cahn, R. W. (1980), *Metallic Glasses. Contemp. Phys. 21*, 43.
Güntherodt, H.-J., Beck, H. (Eds.) (1981, 1983), *Glassy Metals I and II*. Berlin: Springer.
Haasen, P., Jaffee, R. I. (Eds.) (1986), *Amorphous Metals and Semiconductors*. Oxford: Pergamon.
Luborsky, F. E. (Ed.) (1983), *Amorphous Metallic Alloys*. London: Butterworth.

# 10　玻璃态碳

**Sugio Otani and Asao Oya**
Department of Materials Science, Gunma University, Gunma, Japan
（曹冰 译　姜复松　侯立松　校）

· p. 549 ·

## 目　录

## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $d_{002}$ | 面间距 |
| $L_c$ | 沿 $c$ 轴方向的微晶厚度 |
| $L_a$ | 垂直于 $c$ 轴方向的微晶尺寸 |
| CVD | 化学气相沉积 |
| HTT | 热处理温度 |
| RAN | 聚丙烯腈 |
| RVC | 网状玻璃态碳 |

## 10.1 引　言

碳原子有三种价态：sp，$sp^2$ 和 $sp^3$，可得到三种同素异构体：Carbyne（Sladkov 等，1968，Heimann 等，1983）、石墨和金刚石。不过，碳材料如焦炭、碳黑和石墨电极等都具有 $sp^2$，$sp^3$ 和少量 sp 碳原子形成的复合结构。因此，尽管只含一种元素，碳材料结构和性能的范围却很广。

玻璃态碳是一种独特的材料，因为它是由一种内有大量的 $sp^3$ 四面体碳的非晶态各向同性结构构成的。除玻璃态外观外，这种结构还导致了它的一些特殊性能。1960 年玻璃态碳刚发展起来时，曾被预期有很多实际应用，但由于后来一段时期所描述的一些缺点，这些预期没有实现。相反，这种材料被用来增加了人们对碳材料的一些基本科学知识。只是到最近，其潜在应用才显示出来。在各种成功应用中，玻璃态碳的制备过程、结构及性能的种类已显著增多，这再次激发了人们对这种材料的兴趣和对其未来发展的期望。

因为很多制备和应用是在专利中描述的，本章引用了很多专利，特别是目前发展最为活跃的日本的专利。

## 10.2 玻璃态碳简史

表 10-1 介绍了玻璃态碳的简史。玻璃态碳的最初研究目的是为研制一种核燃料。这

**表 10-1　玻璃态碳发展历史**

| 年　代 | 事　件 |
|---|---|
| 1957 | 通用电器公司制备出第一种纤维素碳 |
| 1961 | Plessey 公司（英国）从酚醛树脂制成玻璃态碳 |
| 1962 | Tokai 公司从糠醇树脂制成玻璃态碳 |
| 1964 | Societe le Carbone-Lorraine 制成微孔玻璃态碳（Carbone Vitreux 的开发年份不明） |
| 1964—1965 | Noda 等用 X 射线衍射技术提出玻璃态碳的一些结构模型 |
| 1966 | Nippon 碳公司从丙酮-糠基树脂制成玻璃态碳 |
| 1967 | Tokai 碳公司制成玻璃碳纤维 |
| 1969 | Lockheed 用填料制成复合玻璃态碳 |
| 1971 | Jenkin 和 Kawamura 提出“带状堆叠网络”结构模型 |
| 1974 | Walker 等和 Yujima 等制成铁颗粒弥散分布的玻璃态碳 |
| 1975 | Hucke 制成微孔玻璃态碳 |
| 1980 | 国际电化学公司制成网状玻璃态碳，Aerospace 公司制成玻璃态碳镀层 |
| 1981 | 开始燃料器件方面的研究 |
| 1983 | Kao 公司从一种亲水性树脂制优质玻璃态碳（Glahard） |
| 1983 | Showa Denko 制成复合玻璃态碳 |
| 1984 | Showa Denko 开发出大尺寸复合玻璃态碳，Shiraishi 提出玻璃态碳新模型 |

种应用要求碳材料必须不透气并高纯。通用电器公司(英国)的 Davidson(1957)第一个用纤维素浆开发成功玻璃态碳和纤维素碳,产品是小管子。这个公司 1960 年开发了用热固化树脂制备玻璃态碳(Rivington,1960)的工艺过程。以此为促动,玻璃态碳的发展竞争开始了。

· p. 552 ·

英国 Plessey 公司(Redfern,1961;Redfern 和 Floyd,1962;Cowlard 和 Kwis,1967)用酚醛树脂开发了玻璃态碳,除管状外,还制备了舟皿状、片状和棒状玻璃态碳。玻璃态碳渐渐显现出另外一些有吸引力的特性。例如高化学稳定性,有望作为化学容器和电分析中的电极(Zittel 和 Miller,1965;Yoshimoril 等,1965)得到实际应用。这些应用后来都已工业化,但是产量很小。几乎与此同时,Tokai 电极公司(现在应叫 Tokai 碳公司)从糠醇树脂获得了玻璃态碳(Yamada 和 Sato,1962;Yamada 和 Takada,1963a,1963b)。这家公司开发了一些新技术,例如用粉末填充体和用模具反复将树脂涂覆于基底上。1964 年,Societe Larbone-Larraine 发展了多孔玻璃态碳。这个公司还散发了一种被称为 Carbone Vitreux 致密型玻璃态碳的产品目录,但据我们所知,其制备过程尚未公布。Nippon 碳公司随后采用一种丙酮-糠基树脂开发了 Vitro 碳(Honda 等,1966;Teranishi 等,1967)。另外,德国 Sigri 公司开发了 Sigradur(但制备过程还不清楚)。

从 1964 年前后,这种材料独特的玻璃态外观和一些诱人特性开始引起人们对其结构的兴趣。如 10.4.1 节所述,人们依据 X 射线衍射分析提出了玻璃态碳的一些结构模型。Jenkins 和 Kawamura 依据高分辨电镜观察,于 1971 年提出了一种新型的"带状堆叠网络"结构模型(有时称为"Jenkins 噩梦"模型)。这些基础工作不仅对玻璃态碳,而且对其它碳材料结构的理解都是有益的。

Otani(1965,1966)发展的碳纤维具有类似的结构。受这种发明的激励,Yamada 开发了一种沥青材料玻璃态碳纤维(Yamada 和 Nakamura,1966,Yamada 和 Yamamoto,1968),但其机械强度比用树脂材料和聚丙烯腈制得的要差。直到 1980 年前后,因其高的柔韧性(Kawamura 和 Jenkins,1970)和经活化处理后获得的大的比表面积(Miyashita,1983),从酚醛树脂制备碳纤维才形成工业化生产。

关于玻璃态碳的新应用的研究和开发还在继续着。Walker 的小组曾尝试用掺入和不掺金属微粒的玻璃态碳作催化剂(Jung 等,1979)、催化剂载体和分子筛(Walker 等,1977)。Fitzer 的小组(1978)研究了其作为生物材料的潜在应用,但都没有工业化。一些研究者已经实现了细小铁粒子在玻璃态碳中的均匀分布(Yajima 和 Omori,1972,Kammereck 等,1974)。近来掺杂了细金属粒子的玻璃态碳颗粒又一次吸引了人们的注意,主要是作为电磁材料、催化剂等(Hirano 等,1983,Yogo 等,1986)。

但是玻璃态碳的实际应用发展并不像人们最初料想的那么快,因为生产效率低和成本高。但那时还没有对这种材料的独特性能有需求的高技术应用领域。

· p. 553 ·

1980 年左右,出现了一些潜在应用,其中最有吸引力的是作为燃料池和磁记录装置,他们都需要成本低、大而薄的玻璃态碳片。燃料池还要求气体渗透小、结构均匀性好,磁记录器件则需要优质玻璃态碳。一些公司进入了这个研究领域并为达到这些要求作出了大量的贡献。燃料池方面的要求通过采用填充材料已成功得到满足(Saura 等,1987;Fukuda

等,1988)。另一方面,关于第二种应用,则重新考查了热固化树脂原料本身的化学结构,通过一种结构修正技术或弯曲技术做成了一种亲水性树脂,以达到玻璃态碳的高质量,现在正进行大量实用化试验。此外,普通的玻璃态碳还进入了半导体工业和其它一些工业领域(Yasuda 和 Nakama,1975)。

## 10.3 玻璃态碳的制备过程

### 10.3.1 以纤维素制备

有 3 种典型的碳化过程,称为液相、气相和固相碳化。从这几种过程得到的典型的碳材料各自为焦炭、热解石墨和活性炭(或碳纤维)。玻璃态碳是通过固化过程得到的。正如从活性炭可以看到,在自然状态由固态碳化得到的碳是多孔的。因此,在制备玻璃态碳时,关键是要去除材料的孔隙。专利中揭示了许多制备过程,但主要是用于实际生产的专业知识。

纤维素碳是以图 10-1(a)所示的过程制备的(Davidson,1957,1959)。纤维素的纤维结构被在一种水介质中用机械或化学方法热处理,制出纤维素浆。纤维素的细微和均匀分布是很重要的,因为纤维素的状态与随后过程中的交联反应和最终产品的性质紧密相关。紧密交联就能得到致密均匀的玻璃态碳。分散剂例如 $ZnCl_2$ 的加入对于形成均匀浆体是很有效的。

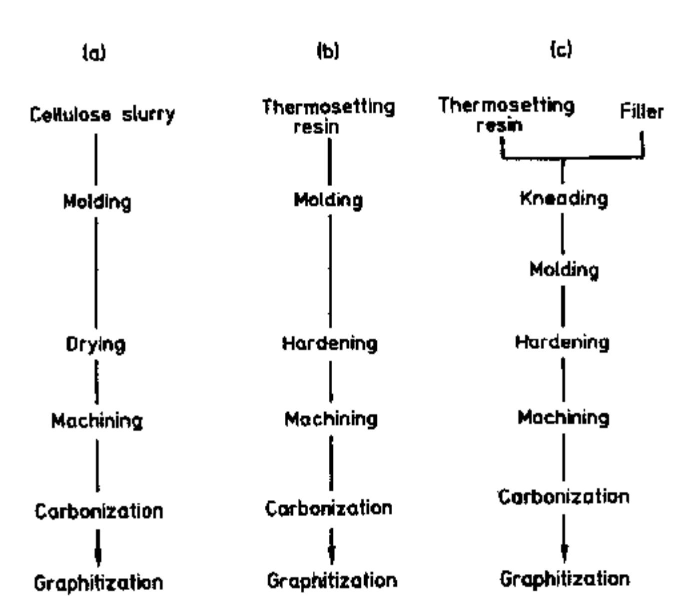



图 10-1 玻璃态碳制备过程。(a)从纤维素制备;(b)从热固化树脂制备;(c)从热固化树脂/填料颗粒制备

浆体随后被放入一个离心碗中,随着水被不断的甩掉,处理过的纤维素会自动压靠在离心壁上形成一个长的中空管。潮湿的纤维素管在室温下被缓慢地干燥,如有必要还要控制湿度。管子有 50%的体积收缩。当加工到所需的形状和尺寸后,再生纤维素管在惰性气

氛中缓慢碳化几天，然后在2500℃下石墨化。自然条件下碳化管是微孔的，孔尺寸2nm左右。石墨化导致了孔的封闭，所以不透气。如制备过程所描述的那样，最终产品是管状的。

Tormala 和 Romppanen(1981)后来尝试了从木质素制备玻璃态碳，采用了与纤维素碳不同的工艺过程，但最终产品的机械强度不高。

• p. 554 •

### 10.3.2 以热固化树脂制备

许多热固化树脂，例如酚树脂和糠醇树脂被用来作为制备玻璃态碳的原材料(Rivington，1960；Redfern，1961)，但其基本制备过程是一样的。如图 10-1(b)所示。热固化树脂首先被定型，这里树脂一般是被倒入一个模子，然后聚合硬化。实际操作中，有时使用某种有机固化剂，如过氧化安息香或硫酸苯胺等(Yamada，1963a，1963b)。如想做成管子，树脂则被放入一个管状模具中高速旋转(为了在离心力作用下将树脂做成管状)，随后硬化处理。

硬化后的产品在压力条件下加热或在减压条件下以极慢的升温速率(1℃/h)加热，慢慢脱水(Redfern，1961)。因为模子中的湿气较难去除，材料收缩时易裂，这是这种材料生产效率低的重要原因。厚度大于10mm的玻璃态碳是很难制备的。根据 Tokai 碳公司申请的专利(Yamada 和 Takada，1963a，1963b)，具有一定形状的基底被反复涂上树脂，随后硬化形成产品。这样，模子中的湿气比较容易去除。因为是多层结构，最终产品强度比较高。

以5℃/min的速度升温至1000—1500℃，产品即被碳化，然后产品被石墨化，这种方法制得的最大产品是∅6.25mm×300mm长的棒和∅23mm(厚6mm)×165mm长的管子(Redfern，1961)。

• p. 555 •

### 10.3.3 利用填充材料制备

人们的注意力近来集中在含有填充材料的玻璃态碳上(此处这类玻璃态碳归类于复合玻璃态碳)。填料的加入能有效减轻产品的重量损耗及收缩，硬化和碳化过程中形成的气体也比较容易跑出。这种方法被用来制备尺寸大、价格便宜、不透气性和均匀性低的玻璃态碳。早期的专利描述了这种方法。把硬化后的热固化树脂粉末用作填料，以制备具有相同的玻璃态碳成分的最终产品。天然石墨也得到采用(Bradshaw 等，1969)。小于几个微米的细小石墨粉末近来再次吸引了人们进一步的注意(Saura 等，1987；Fukada 等，1988)。

如图 10-1(c)所示，热固化树脂和填料粒子首先在真空中揉搓以去除吸收的气体。为此可采用几种有效的定型技术，如挤压、压制、辊轧、成形等。与不用填料的方法相比，这些方法的生产效率要高得多(Saura 等，1987)。用石墨作填充剂，可工业性生产最大尺寸达100cm×100cm，厚度达几个毫米的片材。

Fudow 化学公司在制备玻璃态碳 Strux 的过程中，将一种热固化树脂纤维的织品用作填料，填料首先被掺入树脂并堆叠，然后压制，最终产品完全由玻璃态碳构成。根据 Sakaguchi 的专利(1988)，一些陶瓷粉末($Al_2O_3$，SiC)可被用来提高产品的耐磨性。众所周知，热固化树脂可被用来作为纤维增强碳复合材料的母体，在别处(Fitzer，1987)还可找到

更详细的描述。

### 10.3.4 多孔玻璃态碳

多孔玻璃态碳比 10.3.2 和 10.3.3 两节中所描述的产品更易无损伤地制成，因此有时先是制备多孔玻璃态碳，然后将其掺入树脂(Johnson 等，1979)，或通过化学气相沉积(CVD)(Nagle 和 Walker，1973)得到致密的玻璃态碳。

制备多孔玻璃态碳有 4 种基本方法。

(1)将泡沫聚氨基甲酸脂或碳纤维的非织品和纤维素等，掺入热固化树脂，然后把留在纤维表面的过量树脂除去，随后再让所得的骨架体通过普通的玻璃态碳工艺过程来制备(Feanklin，1980)。

(2)把孔隙形成剂，如水或聚乙二醇加入热固化树脂原料中(Hucke，1975；Walker Jr. 等，1977；Yata 等，1986)。因为它不是形成玻璃态碳的组分，在硬化处理后被去除，留下孔洞。孔的尺寸取决于表面活性剂和孔形成剂两者。为了制备玻璃态泡沫，采用了包括对多孔牺牲基片即氯化钠进行复制的过程(Pekala 和 Hepper，1987)。这种技术适于制备孔尺寸较大的玻璃态碳。

· p. 556 ·

(3)将玻璃态碳颗粒用粘合剂粘合，并通过压制成形，孔保留在颗粒边界上。用这种方法难以制备机械强度不降低且孔隙体积大的多孔材料。

(4)采用一种化学泡沫剂，如卤化碳氢化合物(Murakami 等，1985；Katsura 和Shiraki，1987)。

如 10.3.3 节所述，在制备复合玻璃态碳时，加入了石墨粉末，然而如果用层状粉末代替石墨粉末，就可得到一种独特的多孔玻璃态碳(Kikuchi 等，1985)。

### 10.3.5 玻璃态碳微粒

玻璃态碳微粒有一些特殊的用途。到目前为止，这种微粒是通过把大块的玻璃态碳压碎来制备的，近来又发展了一些新的实用制备工艺：

(1)聚合物前驱体被控制原子化，然后被硬化和热处理(Levendis 和 Flagan，1989)。

(2)合适的粘性热固化树脂和硬化剂被逐滴地加入硫酸中并原位硬化，清洗后的微粒随后被碳化和石墨化。

(3)将酚的水溶液倒入盐酸/甲醛混合物中，搅拌使混合物成为一种浆体或树脂态，然后通过加热使其硬化，再对得到的直径为几十个微米大小的小球进行热处理。

### 10.3.6 玻璃态碳涂层和薄膜

为避免制备大尺寸玻璃态碳产品时的困难，可在普通的人造石墨上涂敷玻璃态碳。最初是用一种稀释了的热固化树脂涂敷的，但近来技术有了如下发展(Murata 等，1988)：初始碳化后，树脂被用有机溶剂萃取，溶液被浓缩至约 20wt.%，用来涂敷普通的石墨产品，主要是高密度各向同性石墨，随后被硬化、碳化和石墨化。最终产品基本上是不透气的。

当玻璃态碳被涂在表面涂有脱膜剂的石英玻璃片上时，通过剥皮处理可得到玻璃态碳薄膜。

#### 10.3.7 玻璃态碳纤维

就像通常的沥青基碳纤维一样，热固化树脂需经过连续的溶体旋转、硬化、碳化和石墨化等工艺过程。用 Kynol 型酚树脂制备碳纤维已经工业化(Migashita，1983)。一方面这种碳纤维机械强度比较低，反映了它的非晶态结构，但另一方面它的柔韧性却很好，该纤维的这些固有特征适于以下所述的几种应用。机械性能可通过热拉伸碳化的方法来改善，但这还不是实用化技术(Economy 和 Lin，1971)。通过活化处理，碳纤维可被转变成一种卓越的活性碳纤维。

· p. 557 ·

## 10.4 玻璃态碳的结构

#### 10.4.1 玻璃态碳的结构模型

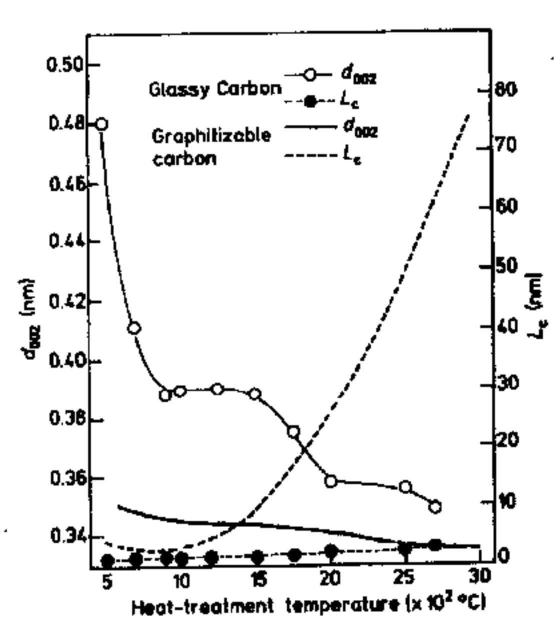



图 10-2 玻璃态碳和典型的可石墨化碳的 X 射线参数随热处理温度的变化

图 10-2 示出了两种典型碳的 X 射线参数随热处理温度的变化。如图 10-2 中的曲线所示，随热处理温度升高，一般的焦炭面间距($d_{002}$)减小且平行于 $c$ 轴的微晶厚度增加。垂直于 $c$ 轴的微晶尺寸($L_a$)，虽然未被标出，几乎与 $L_c$ 成正比。显示这种卓越晶体长大特性的碳叫可石墨化碳或者软碳。反之，与可石墨化碳相比，随热处理温度的升高，玻璃态碳的 $d_{002}$的减小和 $L_c$ 的增加要小得多(Noda 等，1969)。这种碳称为非可石墨化碳或硬碳。这种结构特点是玻璃态硬基本的特性。当硬碳被加热到高温时，会发生多相石墨化，石墨成分会突然在低结晶母体中出现(Kamiya 和 Suzuki，1975)。

因为玻璃态碳具有低结晶结构，最初是用 X 射线衍射技术，包括径向分布分析研究其结构的。Noda 和 Inagaki(1964)曾提出存在两类碳原子。在玻璃态碳中，一类碳原子与最近的碳原子以四面体($sp^3$)联系，另一类以三角型($sp^2$)联系，并提出其独特的性能是存在大量的四面体 $sp^3$ 碳，其结构模型为：三角形成键的碳原子形成二维的以石墨方式排列的小区，它们之间则由四面体成键的碳原子交联起来。

Furukawa(1964)就以下两点批评了 Noda 和 Inaguki 提出的这个模型：1)从径向分布曲线的形状来看，上述结构模型是有问题的；2)如果像他们所说的有大量的 $sp^3$ 碳存在，玻璃态碳的密度应该比金刚石(3520kg/m³)的大。他提出了一种三维不规则网络构型的

模型，包含了所有类型的 C—C 键，即四面体、平面双键、线性三重键，也包括共轭键。Whittaker 和 Tooper(1974)曾揭示玻璃态碳拥有几种电子散射图，其中包括一种单晶图，详情尚不清楚。基于一篇关于含有 5%～6%氧的玻璃态碳方面的论文，Kakimoki(1965)提出了一种模型，它由两种微区构成，各自由以桥氧连接的四面体和三角形碳构成，用氧桥解释了玻璃态碳的低密度。后来却发现 900 和 1200℃加热后，氧含量分别是 1.2%，0.9%(Noda 等，1969)，所以这个模型没有依据。Takahashi 和 Westrum Jr. 等(1970)报道说玻璃态碳的比热正比于绝对温度的平方，说明这种碳主要存在于二维层中。

• p. 558 •

以上的争论于 1971 年通过高分辨电镜观察解决了。图 10-3(a,b)是加热到 1200℃和 2800℃的酚树脂的高分辨电子显微照片，前一个样品由以若干层面堆叠而成的微晶随机排列构成，尺寸约 2～3nm，然而当加热到 2800℃以后，叠层增多到约 10 层，微晶长大到 6～7nm 大小，并互相缠在一起。依据这些照片，Jenkins 和 Kawamura(1971)以及 Jenkins 等(1972)提出了如图 10-4(a)所示的玻璃态碳在高温热处理后的“带状堆叠网络模型”，其中只有少量的 $sp^3$ 碳原子存在。D'Autonio 和 Konnert 后来(1981)通过 X 射线径向分布分析支持了这个模型。

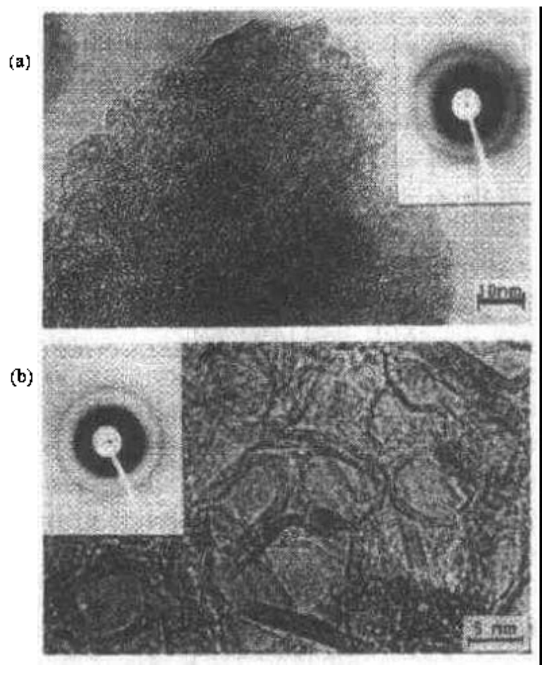



图 10-3 酚树脂碳的高分辨电子显微照片和电子衍射图。(a)1200℃处理后；(b)2800℃处理后

“带状堆叠网络模型”对于玻璃态碳的行为和性能给出了合理的解释：1)各向同性结构；2)尽管低密度，却具有不透气性；3)加热至高温时，结晶生长小。电镜观察也同样支持了这个模型(Base 等，1978)，所以获得

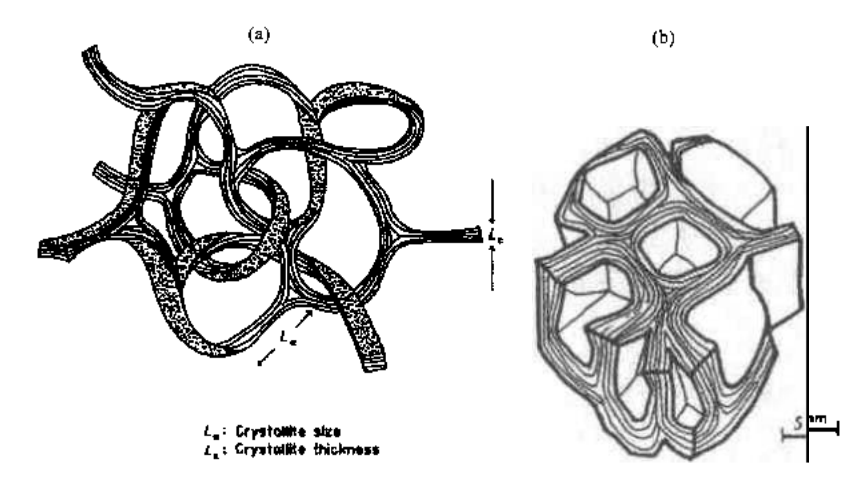



图 10-4 加热至高温下玻璃态碳的两种结构模型。(a)带状堆叠网络模型(Jenkins 和 Kawamura 提出)；(b)Shiraishi 模型

了广泛的接受。但是Shiraishi对这个结构模型所预示的不透气性表示怀疑，他用He比重计测定并指出了玻璃态碳的He密度很低(1500kg/m³)，这表明它带有大量的闭合孔，为此，他提出了图10-4(b)所示的模型。

### 10.4.2 硬化和初始碳化过程中的结构变化

#### 10.4.2.1 纤维素

• p. 559 •

碳材料的性能和结构强烈依赖于原材料的结构和碳化过程，这种关系在固相碳化中尤为显著。因为碳化过程中组分难以重新排列，因此了解玻璃态碳的原材料的初始热降解是很重要的(Fitzer 等，1971)。

如图10-5所示，缓慢加热纤维素(Ⅰ)时，会发生如下变化(Tang 和 Bacon，1964)：在150℃以下去除吸附的水后，开始发生脱水反应，形成酮基团(Ⅱ)，它有一个酮-烯醇互变异构体(Ⅲ)。纤维素的键在200—400℃被断裂，在放出CO，$CO_2$，$H_2O$的同时，形成碎片(Ⅳ)和(Ⅴ)，另外还残留下一些焦油状物。当反应进一步进行，还会形成少量易挥发物(Ⅵ)。通过400℃脱水，混合物(Ⅴ)也变成混合物(Ⅶ)，其碳骨架模型示于(Ⅷ)。正如火苗中所显示的，通过去除$H_2O$，$CO_2$，CO，该混合物又转变成$C_4$碎片。随着进一步强化热处理，碎片就慢慢长成碳晶体。纤维素纤维在碳化过程中的结构变化已有详尽的研究(Tang 和 Bacon，1964；Bacon 和 Tang，1964)。

#### 10.4.2.2 酚醛树脂

有许多关于酚醛树脂的初始碳化过程的报道(Yamashita 和 Ouchi，1981)。如图10-6所示(Fitzer 和 Schaefer，1970)，酚醛树脂(Ⅰ)首先是通过加热发生脱水聚合，形成醚的交联(Ⅱ)和带有亚甲桥的三苯基甲烷结构(Ⅳ)。在略低于400℃下，如二苯甲吡喃(Ⅴ)的形成所示，还发生了环化，反应在400℃左右活性最大，吡喃环被破坏，变成呋喃环(Ⅵ)。当升温至450℃或更高时，来自原料的亚甲基桥(Ⅶ)被产生的水氧化，变成酮基(Ⅷ)，它最后转变成二苯基结构(Ⅸ)，放出CO气体。Ouchi 和 Honda(1959)提出的酚醛树脂加热至600℃以上后的结构模型是一种三维无序结构，该结构碳化后被保存，形成一种均匀的非晶态结构。

Bhatia 等(1984)和 Aggauwa 等(1988)仔细研究了与酚的OH数及酚醛克分子比有关的酚醛树脂的碳化过程，并提出玻璃态碳的质量强烈依赖于这两种因素。Kobayashi 等(1968)报道说随着酚分子中甲基基团数目增加，酚醛树脂会在碳化过程中熔化。如这些观察所表明的那样，改变起始分子可以灵敏的控制玻璃态碳的性能。

• p. 562 •

#### 10.4.2.3 糠醇树脂

• p. 560 •

如图10-7所示(Fitzer 和 Schaefer，1970)，初始阶段通过脱水糠醇树脂中形成亚甲基桥(Ⅰ)，150℃以上亚甲基桥断裂形成甲烷，其中间体尚不清楚。呋喃环本身断裂放出$CO_2$

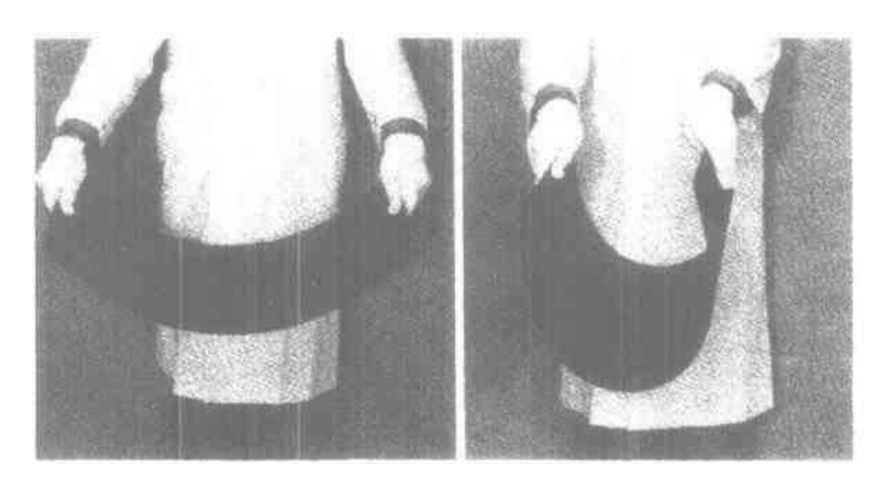


图 10-12　燃料池隔离器

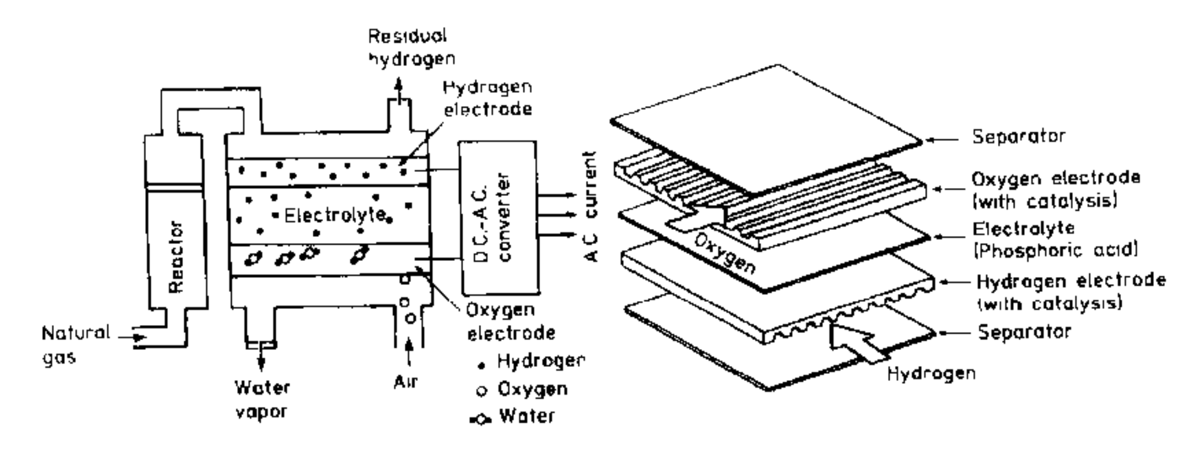



图 10-13　磷酸燃料池的示意模型和电极装配图

### 10.6.6　其它应用

在宇航应用中,玻璃态碳被用作火箭喷管、多孔玻璃态碳作为热绝缘体、过滤器和催化剂载体的应用正在开发中。几年前已尝试过在高级光学系统中采用重量轻的玻璃态碳镜面(Pinoli 和 Bradshaw,1975)。生产效率高的复合玻璃态碳正在被考虑用作热交换器的管道,玻璃态碳纤维的柔韧性如此之好,尽管其机械性能差,它们仍被用作填料、摩擦材料和耐磨材料等。

高质量的玻璃态碳可用作光学透镜制备用的模子和激光反射镜。

## 10.7　致　　谢

作者向国家污染和资源研究所的 M. Shiraishi 博士表示感谢,感谢他大有裨益的讨论和提供的高分辨显微照片。

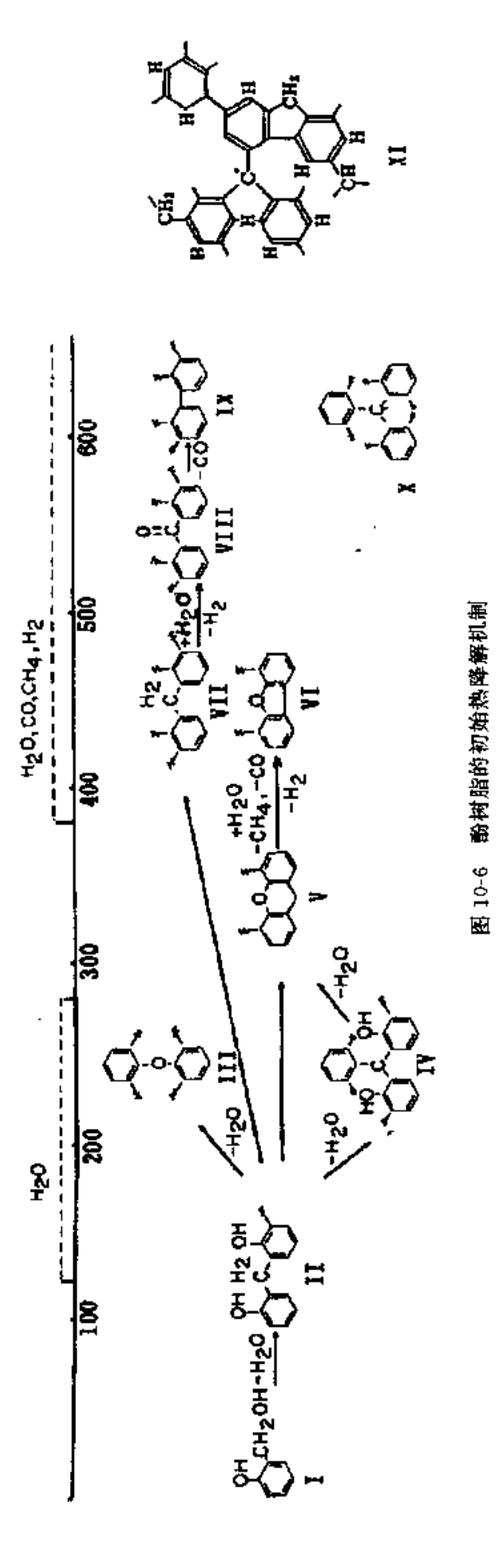



图 10-6 酚树脂的初始热降解机制

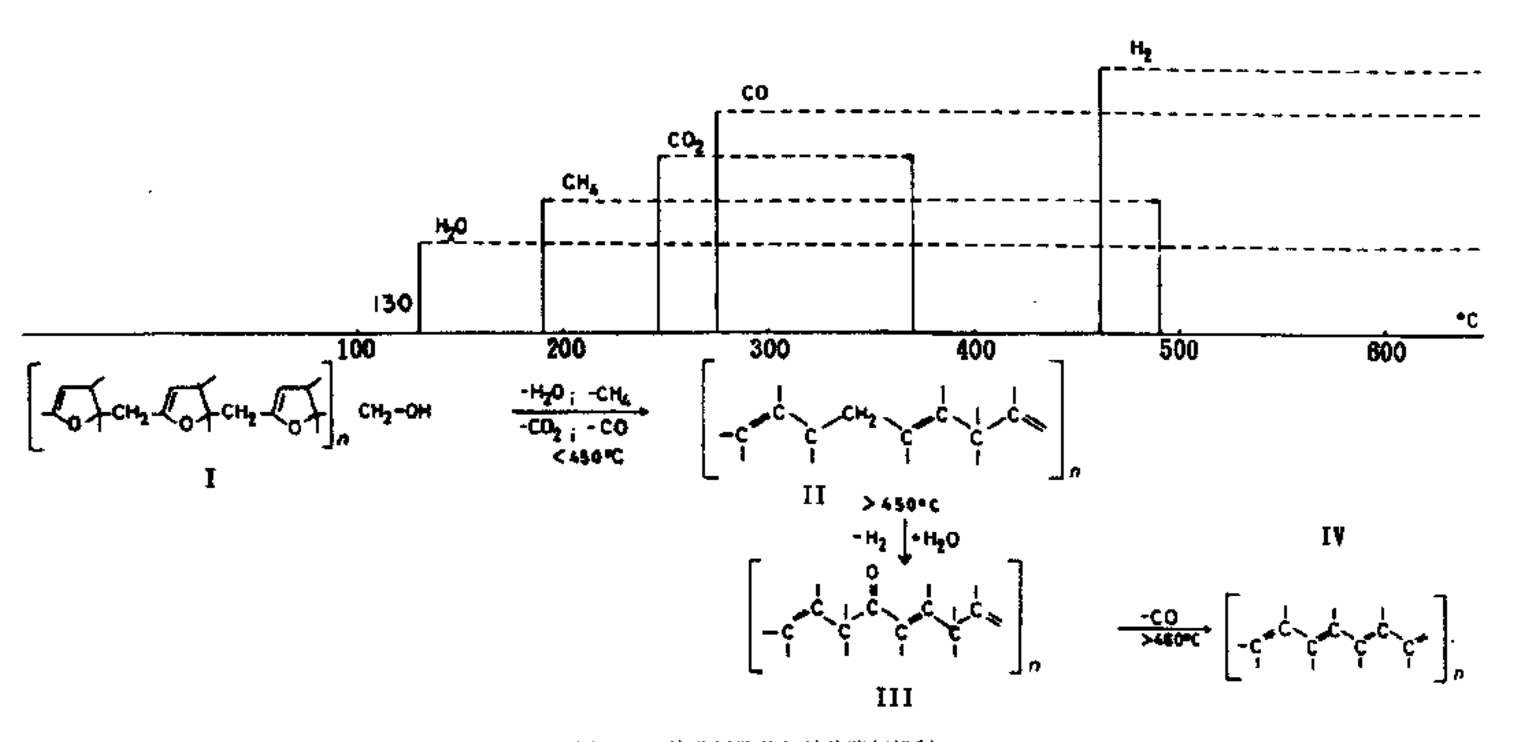



图 10-7 糠醇树脂的初始热降解机制

和 $H_2O$，450℃左右一部分亚甲基桥被形成的水氧化，变成链状聚合物（Ⅲ），在 460℃以上由羰基键形成 CO，首先形成一种非饱和共轭系统（Ⅳ），接着形成碳微晶。Jenkins 等(1972)提出了一条从酚-六胺树脂碳到带状堆叠网络模型的清晰路径。

• p. 561 •

### 10.4.3 碳化过程中的结构变化

因为无法使用一般的化学分析方法，与硬化和初始碳化过程形成对照，碳化过程中的结构变化还不太为人们所知。通过采用其它一些结构参数，糠醇树脂得到的玻璃态碳的碳化过程已经阐明，但关于其它树脂的数据很少。根据对玻璃态碳的抛光表面的光学显微镜观察，孔洞在大约 500℃出现，在 500℃以下无孔洞存在(Fitzer 等，1969)。加热至 800℃时直径为 0.2—2nm 的孔最多。当加热到更高温度时，孔洞就会收缩并减少，至 1600℃时完全消失。也可采用一些遮蔽孔洞的办法(Nagie 和 Walker Jr.，1973；Euelson 和 Glaeser，1986)。

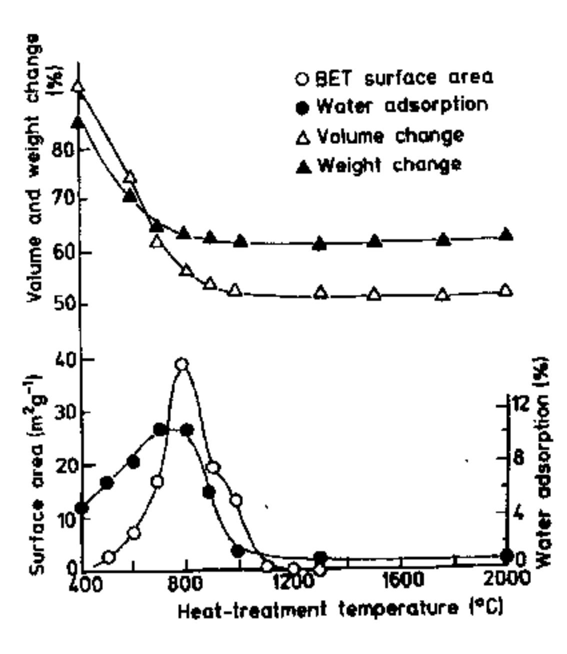
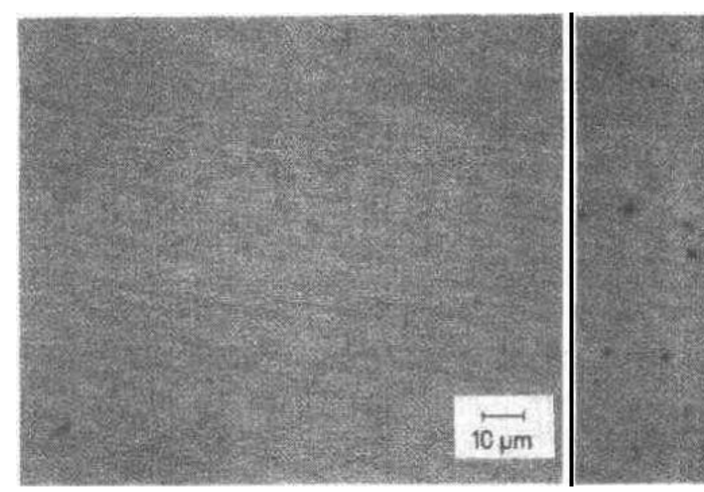


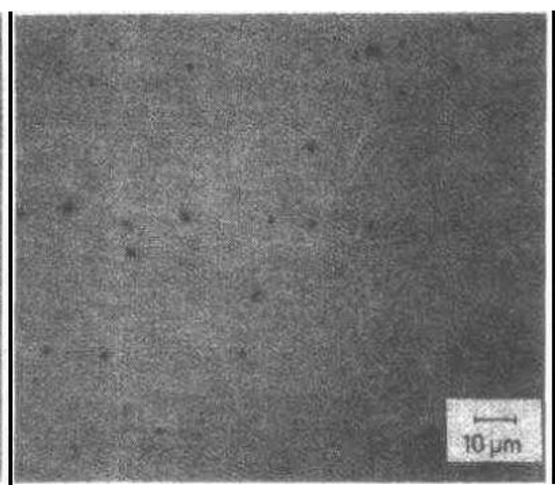

图 10-8 玻璃态碳的一些结构参数随热处理温度的变化

图 10-8 示出了受碳化过程影响的玻璃态碳的一些结构参数(Fitzer 等，1969)。吸附水量和比表面积对应于上述碳表面的形貌，即两种参数在 800℃以下都随温度升高面增大。然后在超过 800℃后又都降低，到 1000—1100℃则达到常数值。玻璃态碳重量的降低在 800℃已几乎结束。另一方面，体积收缩在 800℃以下连续面强烈的进行，然后在更高温度减弱。在 800℃以下碳化过程中，重量损耗比体积收缩大，导致孔洞的形成。因为在更高温度下收缩的变化比重量损耗大，所以产生的孔洞又逐渐消失。碳化过程中产生的孔是所谓的闭合孔，它不影响透气性，但在一些依赖玻璃态碳表面光洁度的应用中则会带来一些问题。

• p. 563 •

依据所用树脂种类和各种热处理条件可稍许改变上述情况。采用某些树脂时，制备过程中从不形成孔洞。硬化处理必须小心进行，因为它和随后的热降解行为、进面和最终玻璃态碳产品的性能密切相关。最近无孔玻璃态碳 Glahard 通过采用一种亲水树脂得以开发(Yamauchi 等，1985)。硬化和初始碳化过程中形成的水会聚集成细小水滴，它们在随后的工艺过程中被去除后就会形成孔洞。亲水树脂对于分散所产生的水如此有效，以致没有孔洞会留下。图 10-9 同时示出了加热至 1200℃的这样一种玻璃态碳与传统材料的抛光表面的对比。热等静压(HIP)压制法对于去除孔洞也很有效。Kobe 钢铁公司用这种技术生产的 UDAC 碳，其表面平滑度<0.01μm，没有孔洞。




Glahard　　　　Conventional glass-like carbon

图 10-9　普通玻璃态碳和优质玻璃态碳 Glahard 的抛光表面形貌

## 10.5　玻璃态碳的性能

### 10.5.1　普通玻璃态碳

· p. 564 ·

表 10-2 所总结的性能是引自三种商业玻璃态碳的产品目录，纤维素碳是以其独特的原料为特征的，玻璃态碳是迄今为止研究得最广泛的碳（Yamada 等，1964，Mewotra 等，1983），Glahard 是一种从亲水性热固化树脂得到的优质玻璃态碳。

**表 10-2　市售玻璃态碳产品的性能**（制造厂商列于每种产品旁边的括号中）

| 性　能 | 纤维素碳(G.E.) | 玻璃态碳(Tokai) | | | Glahard(Kao) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | GC-10 | GC-20 | GC-30 | |
| HTT(℃) | >1700 | 1300 | 2000 | 3000 | 1200 |
| 整体密度($10^3$kg/$m^3$) | 1.55 | 1.47—1.51 | 1.46—1.50 | 1.43—1.47 | 1.45 |
| 表观孔隙度(%) | | 1—3 | 1—3 | 3—5 | |
| 透气率($cm^2$/s) | $10^{-12}$ | $10^{-11}$—$10^{-12}$ | $10^{-11}$—$10^{-12}$ | $10^{-7}$—$10^{-9}$ | |
| 弯曲强度(MPa) | 176.5 | 88.3—98.1 | 98.1—117.7 | 49—58.8 | 98.1 |
| 杨氏模量(GPa) | 27.4 | 29.4—32.37 | 29.4—32.37 | 21.6—24.5 | 19.6 |
| 肖氏硬度 | 95 | 100—120 | 100—110 | 70—80 | 120 |
| 电阻率($10^{-6}\Omega\cdot m$) | 40 | 45—65 | 40—45 | 35—40 | 45 |
| 热导率($W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$) | 4.18—16.72 | 3.76—4.6 | 8.36—9.19 | 15—17.55 | 3.34—3.76 |
| 热膨胀系数($10^{-6}℃^{-1}$) | 3.4 | 2.0—2.2 | 2.0—2.2 | 2.0—2.2 | 3.5 |

10.5.1.1 密度、孔隙度和透气性

许多玻璃态碳的密度都在1500kg/m³左右。这些数值比金刚石的3250kg/m³和石墨的2250kg/m³要小得多，但因为具有如图10-9所示的特征结构，玻璃态碳却不透气。Glahard的孔隙率虽未示出，但从图10-9所示照片来看一定是零。随着热处理温度的升高，玻璃态碳密度降低，孔隙度和透气率增大。但并非所有的玻璃态碳都是如此。例如有的玻璃态碳在热处理时呈现相反的行为，或几乎无变化。

Graievich等(1973)和Jenkins，Walker Jr.(1976)采用X射线小角散射技术研究了玻璃态碳的孔洞。他们的实验结果都证实：玻璃态碳含有1—2nm(平均直径)的孔，形状可能是扁椭球状的。

10.5.1.2 机械性质

玻璃态碳的弯曲强度最大是196.2MPa，但如表10-2所示，通常是在98.1MPa左右。这种材料的杨氏模量大，为19.6～29.4GPa。一般来说，这些机械性能随热处理温度的升高而降低。铁微粒的弥散分布可有效提高碳化后而不是石墨化后的玻璃态碳的弯曲强度(Kammereck等，1974)。

• p.565 •

100或更高的肖氏硬度表明，玻璃态碳是非常硬而脆的。甚至它在石墨化后仍保持70～80的肖氏硬度。这种材料的切削加工如此困难，以致其产品的形状和尺寸须在硬化阶段控制。不过，因为在随后的热处理过程中它会持续收缩，故也难以将其制成高精度公差的产品。正如其特征结构所显示，玻璃态碳与普通人工石墨是不同的，因为它的自润滑性差，耐磨性高。

10.5.1.3 电性质

玻璃态碳的电阻率为$40\times10^{-6}\Omega\cdot m$左右，这在所有碳材料中是最小的。由于将这种材料一直加热到高温其结构变化较小(如图10-2所示)，故其电阻随热处理的变化也很小。这一电阻率范围使它适于用作发热体。另外，因为结构均匀，所以可在整个玻璃态碳发热体上达到等温加热，这也是它在半导体技术中被用作加热器的另一个原因。

10.5.1.4 热性质

普通人造石墨和玻璃态碳的热膨胀系数无甚差别。玻璃态碳的热导率要相对低一些。玻璃态碳的耐热冲击性仅为普通人造石墨的1/10，因为除了硬度高和模量大外，它的热导率很低。从实用角度考虑，提高其热导率是一个很重要的问题。这个问题后来被解决了，方法是加入了一种热导率较高的填充剂，例如天然石墨(Fukuda等，1988；Saura等，1987)。

10.5.1.5 化学性质

玻璃态碳有卓越的化学性质。例如玻璃态碳与普通人造石墨两种材料在同一温度开始与一种氧化性气体反应，前者的反应要慢得多。其原因起初被认为是由于玻璃态碳比表

面积小，但是后来人们认为这是由其如图 10-4(a)所示的特征结构所致，即玻璃态碳中碳微晶的反应边缘相对较小。随着热处理温度的升高，化学反应性降低，是由于晶体结构的发展和作为催化剂的杂质的去除所致。

普通石墨与混合酸 $H_2SO_4$ : $HNO_3$ = 1 : 1 反应，40 小时后则变成粉末，同样条件下，玻璃态碳 150 天后也没有重量损耗(Yamada 等，1964)。玻璃态碳还耐 HF 和铬酸的腐蚀，但是不耐碱性试剂。玻璃态碳在高温对金属的稳定性比传统的碳材料要高得多，这使它在电和冶金方面有各种应用。

#### 10.5.1.6 纯度

对于 10.6 节所描述的一些应用，玻璃态碳的纯度是最重要的因素之一。与用从自然产物得到的沥青和焦炭做成的人造石墨电极相对照，玻璃态碳具有很高的纯度，因为它是由人造热固化树脂制得的。这类材料未经处理时的杂质(灰分)含量是 0.1%～0.5%，但在特殊纯化处理后显著降低。一些玻璃态碳产品的灰分分析结果表明，最高纯度产品的杂质含量小于 10ppm(表 10-3)。

· p. 566 ·

**表 10-3 纯化处理后玻璃态碳产品的杂质(灰分)分析**(单位：ppm；ND：未检测到)

| 产　品 | 杂质总量 | Al | B | Ca | Co | Cr | Fe | Mg | Mn | Ni | Cu | Si | V |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| GC-20S | <200 | 3 | <1 | 10 | ND | 2 | 20 | <1 | ND | 1 | <1 | 7 | 15 |
| GC-20SS | <10 | ND | <1 | ND | ND | ND | <1 | <1 | ND | ND | ND | <1 | ND |
| GC-30S | <100 | 4 | <1 | ND | ND | ND | 5 | <1 | ND | ND | <1 | 20 | ND |

热处理温度：GC-20S 和 GC-20SS 为 2000℃；GC-30S 为 3000℃。

#### 10.5.1.7 与其它材料的比较

表 10-4 示出了三种材料即耐热玻璃、表 10-2 中的玻璃态碳(Glassy Carbon-20)和未浸渍的人造石墨电极的性能。在不透气性、机械性能和外观等方面，玻璃态碳与耐热玻璃相似，但其电热性能则与石墨电极相似，因此玻璃态碳是另两种材料之间的一种中间材料。

· p. 567 ·

**表 10-4 玻璃态碳 GC-20，普通人造石墨及耐热玻璃的性质比较**

| 性　　质 | GC-20 | 石　墨 | 耐热玻璃 |
|---|---|---|---|
| 整体密度($10^3 kg/m^3$) | 1.46—1.50 | 1.5—1.7 | 2.23 |
| 表观孔隙度(%) | 1—3 | 20—30 | 0 |
| 透气率($cm^2/s$) | $10^{-10}$—$10^{-12}$ | $10^0$—$10^{-1}$ | $10^{-11}$—$10^{-12}$ |
| 弯曲强度(MPa) | 98.1—118.7 | 19.6 | 39.2—68.6 |
| 杨氏模量(GPa) | 29.4—32.4 | 4.9—11.7 | 62.8 |
| 肖氏硬度 | 100—110 | 30 | |
| 电阻率($10^{-6}\Omega \cdot m$) | 40—45 | 5—12 | $10^{15}$ |
| 热导率($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) | 8.36—9.19 | 104.5—242.4 | 1.08 |
| 热膨胀系数($10^{-6}℃^{-1}$) | 2.0—2.2 | 1—3.5 | 3.25 |

### 10.5.2 复合玻璃态碳和多孔玻璃态碳的性能

表 10-5 示出了复合玻璃态碳(SG-1 和 SG-3),多孔玻璃态碳(SG-200,GGC 复合材料和网状玻璃碳(RVC))(Franklin,1980;Wang,1981)的性质。SG-3 比 SG-1 含有更多的细微天然石墨填料。一般来说,加入填料后透气率和弯曲强度会降低(见表 10-5),但是这样的降低在有些应用中并非严重问题。填料的增强作用更可取,即石墨粉末会降低热膨胀系数并提高热导率,使耐热冲击性提高。对于某些应用,加入石墨填料对降低电阻也是有利的。

**表 10-5 市售的复合玻璃态碳(SG-1,SG-3)和多孔玻璃态碳(SG-200,GGC-201,GGC-202,RVC)的性质**
(制造厂商列于每种产品下的括号内)

| 性能 | SG 碳 (Showa Denko) | | | GGC 复合材料 (Kobe 钢铁) | | RVC (ERG) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 3 | 200 | 201 | 202 | |
| HTT(℃) | 1000 | 1000 | 1000 | | | |
| 整体密度($10^3kg/m^3$) | 1.55 | 1.60 | 0.55 | 0.6 | 0.6 | 0.048 |
| 表观孔隙度(%) | 1.5 | 1.6 | 70 | 65 | 70 | 97 |
| 透气率($cm^2/s$) | $<10^{-6}$ | $<10^{-4}$ | 0.2 | 0.3 | 30 | |
| 弯曲强度(MPa) | 176.5 | 132.4 | 22.6 | 16.5 | 14.7 | 0.3—1.17 |
| 杨氏模量(GPa) | 29.4 | 24.5 | 0.098 | | | |
| 肖氏硬度 | 100 | 80 | | | | |
| 电阻率($10^{-6}\Omega\cdot m$) | 47 | 26 | 20 | 45 | 45 | 4700 |
| 热导率($W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$) | 3.34 | 91.9 | 1.25 | 4.18 | 4.18 | |
| 热膨胀系数($10^{-6}℃^{-1}$) | 3 | 2.4 | 0.8 | | | |

a 抗拉强度,b 莫氏强度

多孔玻璃态碳 SG-200 和 GGC 复合材料是用非织物层状石墨作为填料的,这两种碳材料的孔结构不相同。GGC-202 的填料含量比 GGC-201 的更多,GGC-202 的透气率比 GGC-201 要大 100 倍,但其它性能没有这样的极端差别。这类多孔材料的应用取决于透气率,所以对这一性能的控制是很重要的。RVC(Wang,1981)具有一种与其它多孔碳不同的相互缠结的孔结构,其整体密度与表观孔隙度分别是 0.048%和 97%。如下所述,这种材料的应用目的自然与其它多孔碳不同。

## 10.6 玻璃态碳的应用

### 10.6.1 电子学和磁学应用

图 10-10 示出了一些玻璃态碳产品。最著名的应用是用作半导体硅片气相生长的感受器(加热器)(Yasuda 和 Nakamura,1975)。因为玻璃态碳是不含吸附气体的高纯材料,故可以把它直接放入反应室中。其它特性是:1)适于作加热体的适中的电阻;2)结构均匀(保证了加热反应的均匀性);3)抗氧化性强;4)抗 HF 酸(清洗溶液)等。基于其致密的结构和强抗氧化性,玻璃态碳可用作坩埚和用于合成半导体化合物如 GaAs(腐蚀性很强)等的舟皿。玻璃态碳也被用来制备放腐蚀性溶剂如 $CaF_2$ 以生长单晶的坩埚,以取代铂坩埚(Lewis,1963)。玻璃态碳的某些性能如高纯度、高精密加工性、适度的电阻及与金属的弱

反应性则是晶体管制备用夹具所需要的。

• p. 568 •

目前正在开发中的一种垂直磁记录系统比现有系统实现了更高密度的记录(Iwasaki和Nakamura,1977)。因为在该系统中,磁头要在磁记录介质上滑动,故开发润滑性和耐磨性好的材料是一个重要的问题(Wakasa等,1987)。玻璃态碳被选为一种候选材料,但是对于这一用途,普通玻璃态碳的表面过于粗糙,所以人们采用亲水性热固性呋喃树脂发展了一种具有更均匀结构的玻璃态碳。图10-11显示将某些样品与Co-Cr溅射金属膜摩擦时摩擦系数随时间的变化。当使用目前正被大家采用的润滑剂时,与Neocram玻璃形成对照,玻璃态碳Glahard-1000的摩擦系数不随时间变化。

目前,铝被用作硬磁盘的基板材料。为了达到表面光滑,铝片被施以Ni/P化学镀或在铬溶液中用阳极氧化处理,然后进行抛光使表面平滑度优于0.02μm。普通玻璃态碳作为基质材料过于粗糙,人们正在研究将Glahard用于这种目的。这种材料的生产效率太低,但这在高价值应用中不是一个很严重的问题。

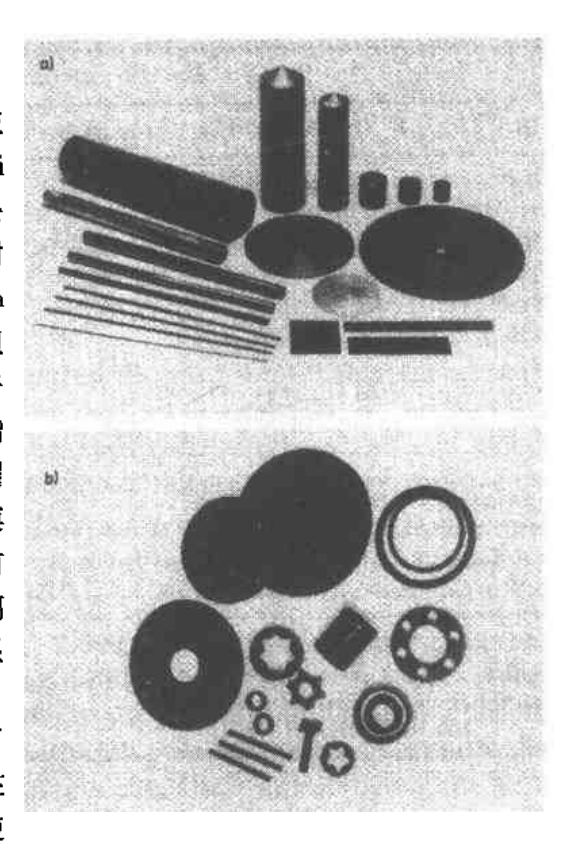



图10-10 一些玻璃态碳产品。(a)QC(Glassy carbon);(b)Glahard

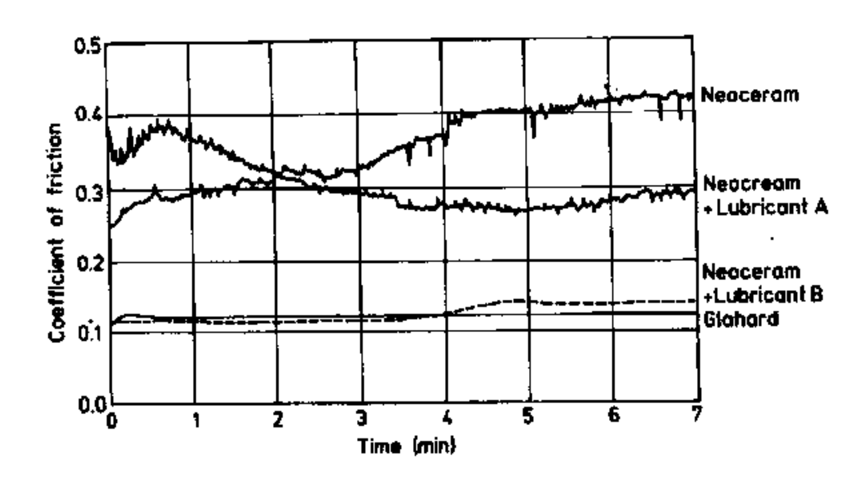



图10-11 玻璃态碳Glahard和市售Neoceram的摩擦系数随摩擦时间的变化

玻璃态碳曾被用于高速打印机的打印字轮,但其脆性阻碍了它在这方面的应用。

• p. 569 •

### 10.6.2 分析化学中的应用

玻璃态碳在发射光谱分析、极谱分析和电位测定等用的特殊电极中得到使用(De Galan 等,1983;Lindan 和 Dieker,1980),这里主要是要求低的反应性和电导率。有许多关于玻璃态碳在化学试剂中的电化学腐蚀的报道(Neffe,1988)。在发射光谱分析中,一般的人造石墨电极用 1—3 次就被扔掉了,但是玻璃态碳可以使用 100 次,而且它们的灵敏度高,还可再生。

另一个应用是用于各种色谱技术中的色谱柱装填(Fujinaga 等、1967;Tanaka 等,1976),因为玻璃态碳可在高温使用,不会使色谱峰脱尾变形。由于制备玻璃态碳微粒的各种新技术的发展,这种应用还可以进一步扩展。多孔玻璃态碳微粒可能会被用作分子筛。

### 10.6.3 冶金中的应用

在腐蚀性金属的生产中,玻璃态碳被用作熔盐电解的容器。玻璃态碳还可以用来制作通氯气的管子,以从铝锭中驱除氢。因为玻璃态碳不透气且在高温下与金属不反应,如果价格能够降低,这方面的应用会更广。已经有过一些用能够高效生产的复合玻璃态碳取代一般玻璃态碳的尝试。

· p. 570 ·

### 10.6.4 生物材料中的应用

碳材料有很高的生物适应性(Bokros 等,1973),但其低的可塑性和碳微粒在组织中的扩散带来了问题。一般来说,用作生物材料的碳材料需经过表面硬化处理,但玻璃态碳无需这种处理就可使用,因为它很坚硬,并具有无孔的致密结构。作为最重要的性能之一的耐磨性,可通过离子注人改善(Pollock 等,1987)。已有过补牙方面的尝试,但未获成功(Grenoble 和 Kim,1973)。制备具有足够机械强度的细棒是很困难的,曾有过将玻璃态碳用于身体不同部位的关节和取代断骨方面的报道,但是使用结果尚未见报道。

热解碳是一种有名的生物碳材料,它被广泛应用于心脏阀门(Bokros 等,1973)。Fitzer 等人(1978)报道说,低价的玻璃态碳可以成功地取代热解碳用作心脏阀门材料。

### 10.6.5 燃料池方面的应用

如图 10-12 所示,燃料池的隔离器很大(60×60cm—100×100cm,0.5—1mm 厚)。磷酸燃料池或第一代燃料池很长时期里采用一种在 200℃工作的浓磷酸电解液(图 10-13),燃料池的构成材料必须有高的抗氧化和耐热性能,其它所要求的性能如下:1)机械强度高,能够被加工成薄板并可抗多重叠压;2)不透气;3)热膨胀系数小;4)电导率和热传导率大。只有贵金属和碳材料才具有这样的性能。

多孔碳被用作燃料池的电极(Stonehart,1984),这时它除了具有隔离器要求的性能外,孔的大小和分布也需均匀一致。

· p. 571 ·

采用由 Kynol 型酚树脂得到的活性碳纤维的一种电容器,已经在日本工业化生产,详情已在别处报道过(Nishino 等,1985)。

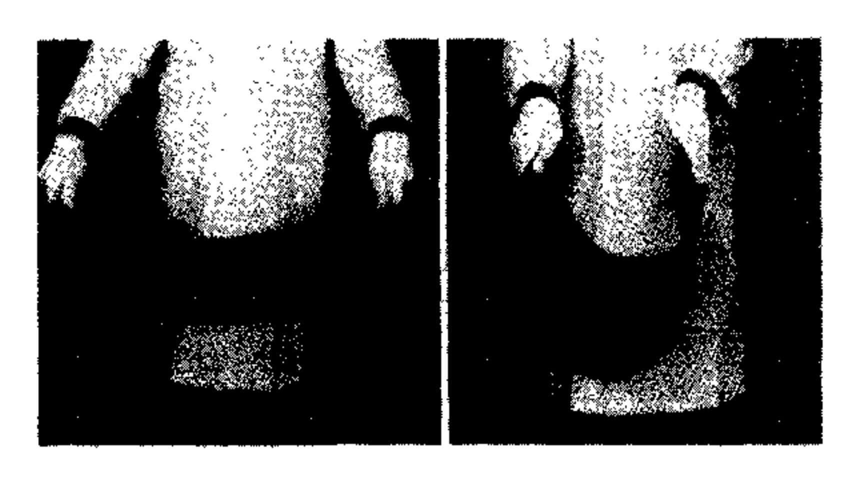


图 10-12 燃料池隔离器

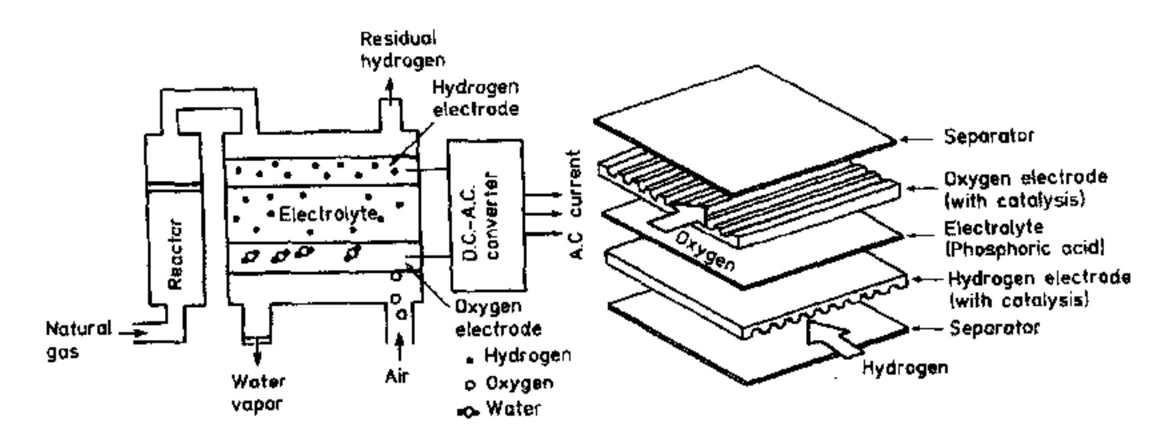



图 10-13 磷酸燃料池的示意模型和电极装配图

### 10.6.6 其它应用

在宇航应用中，玻璃态碳被用作火箭喷管。多孔玻璃态碳作为热绝缘体、过滤器和催化剂载体的应用正在开发中。几年前已尝试过在高级光学系统中采用重量轻的玻璃态碳镜面(Pinoli 和 Bradshaw，1975)。生产效率高的复合玻璃态碳正在被考虑用作热交换器的管道。玻璃态碳纤维的柔韧性如此之好，尽管其机械性能差，它们仍被用作填料、摩擦材料和耐磨材料等。

高质量的玻璃态碳可用作光学透镜制备用的模子和激光反射镜。

## 10.7 致　　谢

作者向国家污染和资源研究所的 M. Shiraishi 博士表示感谢，感谢他大有裨益的讨论和提供的高分辨显微照片。

## 10.8 参 考 文 献


Aggarwal, R. K., Bhatia, G., Bahl, O. P., Malik, H. (1988), *J. Mater. Sci. 23*, 1677.

Bacon, R., Tang, M. M. (1964), *Carbon 2*, 221.

Bhatia, G., Aggarwal, R. K., Malik, M., Bahl, O. P. (1984), *J. Mater. Sci. 19*, 1022.

Bokros, J. C., LaGrange, L. D., Schoen, F. J. (1973), in: *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 9, *Control of Carbon for Use in Bioengineering*; Walker, Jr., P. L. and Thrower, P. A. (Eds.). New York: Marcel Dekker, pp. 104–171.

Bose, S., Dahmen, U., Bragg, R. H., Thomas, G. (1978), *J. Am. Ceram. Society 61*, 174.

Bradshaw, W. G., Pinoli, P. C., Mitchel, M. J. (1969), *Abstracts. 9th Biennial Conference on Carbon. Boston.* Am. Carbon Society; pp. CA15.

Cowlard, F. C., Lewis, J. C. (1967), *J. Mater. Sci. 2*, 507.

Craievich, A., De Dujovny, E. P. (1973), *J. Mater. Sci. 8*, 1165.

D'Antonio, P., Konnert, J. H. (1981), *Abstracts. 15th Biennial Conference on Carbon. Philadelphia.* Am. Carbon Society; pp. 476.

Davidson, H. W. (1957), *British Patent 860,342.*

Davidson, H. W. (1959), *British Patent 889,351.*

de Galan, L., de Loos-Vollebregt, T. C., Oosterling, A. M. (1983), *Analyst 108*, 138.

Economy, J., Lin, R. Y. (1971), *J. Mater. Sci. 6*, 1151.

Edelson, L. H., Glaeser, A. M. (1986), *Carbon 5*, 635.

Fitzer, E. (1980), *Pure and Appl. Chem. 52*, 1865.

Fitzer, E. (1987), *Carbon 25*, 163.

Fitzer, E., Schaefer, W., Yamada, S. (1969), *Carbon 7*, 643.

Fitzer, E., Schaefer, W. (1970), *Carbon 8*, 353.

Fitzer, E., Mueller, K., Schaefer, W. (1971), in: *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 7. *The Chemistry of the Pyrolytic Conversion of Organic Compounds to Carbon*; Walker, Jr., P. L. (Ed.). New York: Marcel Dekker, pp. 237.

Fitzer, E., Huttner, W., Wolter, D. (1978), *3rd Int. Symp. on Newer Fibers and Composites, Bombay.* pp. 389.

Franklin, C. H., *Japanese Patent Publication 1980–27,003.*

Fujinaga, T., Ogino, Y., Murai, S. (1967), *Japan Analyst. 16*, 492.

Fukuda, H., Ouchi, K., Sagi, M. (1988), *Japanese Patent Publication 1988–50,366.*

Furukawa, K. (1964), *J. Cryst. Soc. Japan 6*, 47.

Grenoble, D. E., Kim, R. L (1973), *Arizona State Dental Journal 19*, 12.

Heimann, R. B., Kleiman, J., Salansky, N. M. (1983), *Nature 306*, 164.

Hirano, S., Yogo, T., Suzuki, H., Naka, S. (1983), *J. Mater. Sci. 18*, 2811.

Honda, H., Sanada, Y., Furuta, T., Teranishi, H. (1966), *Tanso (Carbons), No. 46*, 2.

Hucke, E. E. (1975), *U.S. Patent Publication 3,859,421.*

Itoh, H., Yamashita, H., Katayama, N. (1985), *Seitaizairyo (Biomaterials) 3*, 45.

Iwasaki, S., Nakamura, Y. (1977), *IEEE Trans. MAG-13*, 1272.

Jenkins, G. M. (1980), *Clin. Phys. Physiol. Meas. 3*, 171.

Jenkins, G. M., Kawamura, K. (1971), *Nature 231*, 175.

Jenkins, G. M., Kawamura, K., Ban, L. L. (1972), *Proc. R. Soc. (London). A327*, 501.

Jenkins, R. G., Walker, Jr., P. L. (1976), *Carbon 14*, 7.

Johnson, A. C., Pinoli, P. C., Keller, R. L. (1979), *Abstracts. 14th Biennial Conference on Carbon, State College (Pennsylvania).* Am. Carbon Society; pp. 238.

Jung, H.-J. Mahajan, P. P., Castilla, C. M., Walker, Jr., P. L. (1979), *Abstracts. 14th Biennial Conference on Carbon, State College (Pennsylvania).* Am. Carbon Society; pp. 26.

Kakinoki, J. (1965), *Acta Cryst. 18*, 578.

Kamiya, K., Suzuki, K. (1975), *Carbon 13*, 317.

Kammereck, R., Nakamizo, M., Walker, Jr., P. L. (1974), *Carbon 12*, 281.

Katsura, S., Shiraki, M., *Japanese Patent Publication 1987–162,611.*

Kawamura, K., Jenkins, G. M. (1970), *J. Mater. Sci. 5*, 262.

Kikuchi, Y., Yamada, K., Fujita, J. (1985), *Japanese Patent Publication 1985–65,781.*

Kobayashi, K., Sugawara, S., Toyoda, S., Honda, H. (1968), *Carbon 6*, 359.

Koyama, H., Marumo, C., Kajikawa, T., Shimizu, S. (1988), *Japanese Patent Publication 1988–129,006.*

Le Société le Carbone-Lorraine (1964), *British Patent 1,031,126.*

Lewis, J. C. (1963), *Solid State Electronics, 6*, 251.

Levendis, Y. A., Flagan, R. C. (1989), *Carbon 27*, 265.

Linden, W. E., Dieker, J. W. (1980), *Anal. Chim. Acta 119*, 1.

Metrota, B., Bragg, R. H., Rao, A. S. (1983), *J. Mater. Sci. 18*, 2671.

Miyashita, Y. (1983), *Kogyo Zairyo (Industrial Materials) 31*, 52.

Murakami, S., Uemura, T., Yoshida, T. (1985), *Japanese Patent Publication 1985–36,316.*

Murata, H., Nakajima, M., Terasaki, R., Ogata, Y. (1988), *Japanese Patent Publication 1988–74,960.*

Nagle, D. C., Walker, Jr., P. L. (1973), *Abstracts. 11th Biennial Conference on Carbon, Catlinburg (Tennessee).* Am. Carbon Society; pp. 322.

Neffe, S. (1988), *Carbon 26*, 687.

Nishino, A., Yoshida, A., Tanahashi, I. (1985), *U.S. Patent 4,562,511.*

Noda, T., Inagaki, M. (1964), *Bull. Chem. Soc. Japan 37*, 1534.

Noda, T., Inagaki, M., Yamada, S. (1969), *J. Non-Cryst. Solids 1*, 285.

Ogata, Y., Nakajima, M., Terasaki, R., Sato, S.

(1987), *Japanese Patent Publication 1987–292,611*.
Otani, S. (1965), *Carbon 3*, 31.
Otani, S. (1966), *Japanese Patent Publication 1966 – 15,728*.
Ouchi, K., Honda, H. (1959), *Fuel 38*, 429.
Pekala, R. W., Hopper, R. W. (1987), *J. Mater. Sci. 22*, 1840.
Pinoli, P. C., Bradshaw, W. G. (1975), *Abstracts. 12th Biennial Conference on Carbon, Pittsburgh*. Am. Carbon Society; pp. 89.
Pollock, J. T. A., Clissold, R. A., Farrelly, M. (1987), *J. Mater. Sci. 22*, 6.
Redfern, B. (1961), *British Patent 956,452*.
Redfern, B., Floyd, I. J. (1962), *British Patent 1,024,971*.
Rivington, H. L. (1960), *British Patent 921,236*.
Sakaguchi, K. (1988), *Japanese Patent Publication 1988–242,982*.
Saura, E., Nikaido, M., Yokoda, H. (1987), *Japanese Patent Publication 1987–278,111*.
Shiraishi, M. (1984), *Tanso Zairyo Nyumon (Introduction to Carbon Materials, Revised Edition)*. Tokyo: Kagakugijitsu-sha, pp. 33.
Sladkov, A. M., Kasatochkin, V. I., Kudryavtsev, Yu. P., Korshak, V. V. (1968), *Izu. Akad. Nauk–SSSR, Ser. Khim. 12*, 2697.
Stonehard, P. (1984), *Carbon 22*, 423.
Takahashi, Y., Westrum, Jr., E. F. (1970), *J. Chem. Thermodynamics 2*, 847.
Tanaka, K., Ishizuka, T., Sunahara, H. (1976), *Bunseki Kagaku 25*, 183.
Tang, M. M., Bacon, R. (1964), *Carbon 2*, 211.
Teranishi, H., Ishikawa, T., Honda, H. (1967), *Tanso (Carbons), No. 51*, 11.
Tingey, G. L. (1975), *Abstracts. 12th Biennial Conference on Carbon, Pittsburgh*. Am. Carbon Society; pp. 181.
Tormala, P., Romppanen, M. (1981), *J. Mater. Sci. Lett. 16*, 272.
Wakasa, M., Yamauchi, M., Negishi, N., Imamura, T. (1987), *Japanese Patent Publication 1987–36,011*.
Walker, Jr., P. L., Oya, A., Mahajan, O. P. (1977), *Abstracts. 13th Biennial Conference on Carbon, Irvine*. Am. Carbon Society; pp. 382.
Wang, J. (1981), *Carbon 26*, 1721.
Wang, J. (1981), *Electrochimica 26*, 1721.
Whittacker, A. G., Tooper, B. (1974), *J. Am. Ceram. Soc. 57*, 443.
Yajima, S., Omori, M. (1972), *Chem. Lett. 843*.
Yamada, S. (1968), *Japan Analyst. 17*, 1031.
Yamada, S., Nakamura, S. (1966), *Japanese Patent Publication 1966–15,727*.
Yamada, S., Sato, H. (1962), *Nature 193*, 261.
Yamada, S., Takada, S. (1963 a), *British Patent 1,033,277*.
Yamada, S., Takada, S. (1963 b), *Japanese Patent Publication 1963–9,554*.
Yamada, S., Yamamoto, M. (1968), *Carbon 6*, 741.
Yamada, S., Sato, H., Ishii, T. (1964), *Carbon 2*, 253.
Yamashita, Y., Ouchi, K. (1981), *Carbon 19*, 89.
Yamauchi, M., Negishi, N., Imamura, T. (1985), *Japanese Patent Publication 1985–171,210*.
Yasuda, T., Nakamura, T. (1975), *Denki Kagaku (J. Electrochem. Soc. Japan) 33*, 138.
Yata, S., Hatou, K., Ohsaki, T., Sakurai, K. (1986), *Japanese Patent Publication 1986–222,912*.
Yogo, T., Tamura, E., Naka, S., Hirano, S. (1986), *J. Mater. Sci. 21*, 941.
Yoshimori, T., Arakawa, M., Takeuchi, T. (1965), *Talanta 12*, 147.
Zittel, H. E., Miller, F. J. (1965), *Anal. Chem. 37*, 200.

## 一般阅读资料

Jenkins, G. M., Kawamura, K. (1976), *Polymeric Carbons – Carbon Fiber, Glass and Char*. Cambridge: Cambridge University Press.

# 11 有机玻璃和聚合物

**Ernst Rössler**
Institut für Atom-und Festkörperphysik, Freie Universistät Berlin,
Berlin, Federal Republic of Germany
**Hans Sillescu**
Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz,
Mainz, Federal Republic of Germany
(冯仕猛 董文庭译 唐福龙 侯立松校)

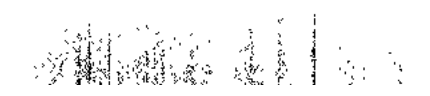
## 目 录



## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $B$ | 分子尺寸参数 |





$C$　有效耦合常数

$C_p$　热容

$C_p^*(\omega)$　复合热容

$D$　平移扩散系数

$E$　电场

$E$　活化能

$E_p$　最可几活化能

$f$　平均部分自由体积

$f_q$　Debye-Waller 因子

$f_s(q)$　非遍历参数

$f(T_1)$　自旋晶格弛豫时间分布

$F$　场

$F_A(t)$　动态相关函数

$F(\tau_1,\tau_2,\tau_3)$　自旋调整实验相关函数

$g(E)$　活化能分布

$G(t)$　G(ω)的傅里叶变换

$G_s(\boldsymbol{q},t)$　Van Hove 的自动相关函数

$G(\ln\tau)$　相关时间分布

$G'(\omega)$　存储模量

$G''(\omega)$　损耗模量

$I(\omega)$　粉末光谱

$I(\omega,T)$　固态回波谱

$I_{fast}(\omega)$　快交换光谱

$I_{slow}(\omega)$　慢交换光谱

$J(t)$　剪切柔量

$J(\omega_0)$　光谱密度函数

$K_s(\omega)$　绝热压缩系数

$M(q,t)$　模式耦合存储系数

$p_A(\tau)$　相关时间分布

$P(\Omega_i,\Omega_j,t)$　条件概率

$\boldsymbol{r}_j(0)$　散射体 $j$ 的位置

$\boldsymbol{r}_k(t)$　散射体 $k$ 在时间 $t$ 的位置

$S_1(t,\tau_1)$　固态回波时间信号

$S_c$　位形熵

$S_{coh}(\boldsymbol{q},\omega)$　相干动态结构因子

$S_{inc}(\boldsymbol{q},\omega)$　非相干动态结构因子

$T_1,T_2$　自旋-晶格和自旋-自旋弛豫时间

$T_2^*$　横向弛豫时间

$T_c$ 模式耦合理论临界温度

$T_g$ 玻璃转变温度

$T_k$ Kauzmann 温度

$T_m$ 熔点

$T_\infty$ Vogel 温度

$T_r$ 校正的玻璃转变温度(参考温度)

$v$ 晶胞体积

$v_c$ 临界体积

$v_f$ 平均自由体积

$v_{fi}$ 自由体积

$v_m$ 恒定分子体积

$V$ 体积

$V(q,q')$ 极点函数

$w_{ij}$ 跳迁速率

$W(T)$ 重量因子

$X_A(\omega)$ 动态复合灵敏度

$X_D''(\omega)$ 介电损耗曲线

$\alpha$ 热膨胀系数

$\alpha_f$ 高于和低于 $T_g$ 时的热膨胀系数之差

$\Gamma$ $\gamma$ 函数

$\varepsilon$ 活化能

$\varepsilon^*(\omega)$ 复合介电常数

$\eta$ 剪切黏度

$\eta^*(\omega)$ 复合黏度

$\eta_v(\omega)$ 体黏度

$\varkappa$ 压缩系数

$\lambda$ 耦合常数

$\xi$ 与温度无关的耦合参数

$\Pi$ Prigogine-Defay 比率

$\Pi_{kj}$ $\Omega_j\Omega_k$ 跳迁速率

$\rho,\rho_0$ 密度

$\sigma_{zz}^{cs}\sigma_{yy}^{cs}\sigma_{xx}^{cs}$ 各向异性化学位移张量

$\tau$ 动态相关时间

$\tau_0$ CD 分布截止时间

$\phi_A(t)$ 响应函数

$\phi(q,t)$ 密度相关函数

$\phi_s(q,t)$ 中程散射函数

$\omega$ 激发频率

| | |
|---|---|
| $\omega_0$ | Larmor 频率 |
| $\omega_c,\beta$ | 可调参数 |
| BMO | 1,1-二(4-甲氧基苯基)环己烷 |
| BPP | Bloembergen Purcell Pound |
| CD | Cole-Davidson |
| DSC | 差示扫描量热 |
| FID | 自由感应衰减 |
| FRS | 强制瑞利散射 |
| HMB | 六甲基苯 |
| LCPS | 液晶侧链聚硅氧烷 |
| KWW | Kohlrausch-Qillams-Watts |
| OTP | 邻-联三苯 |
| PCS | 光子相关光谱 |
| PS | 聚苯乙烯 |
| PDB | 苯二甲酸二正丁酯 |
| PMMA | 聚甲基丙烯酸甲酯 |
| RBS | 瑞利-布里渊谱 |
| TLS | 二能级系统 |
| TNB | 1,3,5-三 α-萘基苯 |
| TTI | 噻吩靛蓝衍生物 |
| VFT | Vogel-Fulcher-Tammann |
| WLF | Willams-Landel-Ferry |

• p. 577 •

# 11.1 引　言

对一般人而言，透明性及其吹制能力是玻璃最显著的特点。透明性，特别是光学各向同性，是与结构无序性相对应的。用来描述玻璃态结构的"冷冻液体"这一术语强调了玻璃与液体的相似性。迄今为止，所有引入微晶结构的微观理论都不能很好地描述玻璃的结构。取而代之，玻璃被描述为局部有序占主导地位，观察不到平移对称性即长程有序。拓扑学上的无序导致了分子间距离、取向和键角的分散。玻璃的许多物理性质不能完全通过一个平均值来表征，相应的分布函数也是一个主要的令人感兴趣的问题。

玻璃吹制的一个必要前提条件以及和晶体材料相比而具有的一个重要技术工艺优点是能够控制熔融玻璃的黏度。玻璃，确切地说是过冷液体，其黏度可以在一个窄的温度范围内发生几个数量级的变化。与熔体-晶体转变不同，液体-玻璃转变过程中黏度连续不断地增大。黏度大于 $10^{12}$Pa • s 时，过冷液体通常被称作玻璃。如果绕过结晶，每一种液体都可以而化为玻璃。当冷却速率足够高时，晶化和玻璃化过程之间的竞争可能对后者有利，因此冷却速率是玻璃形成的重要因素。有较高晶化倾向的过冷金属熔体可以通过以大约 $10^6$K/s 的冷却速率淬冷来实现玻璃化(见第 9 章)。另一方面，聚合物玻璃形成系统，像窗玻璃熔体一样，在其熔点附近已经有较高的黏度，因此晶化倾向很小。分子液体只有在合适的情况下才形成稳定的过冷液体。然而，对检验理论预测关心的实验家对这些稀有液体很感兴趣。

玻璃手工业技术在 Phoenician 时代已经得到应用(见第 1 章)。含有 $SiO_2$，$Na_2O$ 以及几种其它添加剂的氧化物玻璃用作高性能窗玻璃或技术玻璃。光纤通信要求特别高透明的玻璃，典型材料是 $SiO_2/GeO_2$ 混合物(见第 15 章)。含特殊卤化物玻璃成分使标准玻璃的 IR 吸收边向长波方向移动(见第 8 章)。具有高光导率的硫族化合物玻璃，如 Se 或 AsSe，用于静电复印中。玻璃-晶体的转变被应用于非晶态半导体记忆元件，如 $Te_{0.8}Ge_{0.2}$(见第 7 章)。用作光吸收薄膜的含氢非晶硅在太阳能电池技术中起着重要的作用，快速淬冷的金属玻璃在变压器芯片中得到了应用(见第 9 章)。这里提及的所有材料都是由无机玻璃组成的。很多情况下，大面积薄膜对某种用途是必要的，而这可以通过控制粘滞流动的技术很容易地实现。另一方面，日常生活中的很多新材料是用有机聚合物制成的，最简单聚合物是大分子量的链状分子。这种玻璃的显著特点是低比重、低成本以及易加工性。总而言之，作为晶体的一种替代固体，非晶体提供了许多特殊性质。

• p. 578 •

对非晶固体物理学可以提出两个重要问题。第一，什么样的结构规则可以用来表征玻璃态，决定局部有序分布的规律是什么？这里，由 Bernal(1965)、Scott，Kilgour(1969)和 Finny(1970)提出的作为金属玻璃模型的无序密堆积结构是起始点。由 Zachariase(1932)提出、Polk(1971)进一步发展的连续无规网络概念一直用作指导描述含共价键的玻璃，诸如熔融石英。尽管玻璃不具备长程有序，但可能存在中程有序。另外，非晶系统中结构的不均匀性或团簇形成的重要性也必须加以阐述。通过如 X 射线、中于或电子散射、扩展 X

射线吸收精细结构、穆斯堡尔谱、红外光谱和核磁共振谱可以找到这些问题的答案。Zallen (1983)和 Elliot(1990)对此进行了综述(见第 4 章)。

第二个富有挑战性的问题是关于非晶态固体的理论,它与第一个问题相关,涉及玻璃自身的转变。什么样的微观机理控制液体熔点以下的黏度突然提高? 迄今为止已经提出了很多机理,其中最重要的分别是自由体积和热力学理论。广泛应用于描述低于熔点时黏度编差的 Vogel-Fulcher-Tammann(VFT)公式可以从上述两个理论推导出来。自由体积的减少和熵的过剩分别与动力学降低相关。自由体积理论与 Fox 和 Flory(1950)、Cohen 和 Turbnbull(1959)、以及 Williams,Landu,Ferry(1955)的工作有关,他们提出了著名的改进 VFT 公式的 WLF 公式。热力学理论首先由 Gibbs 和 Di-Marzio(1958)以及 Adam 和 Gibbs(1965)公式化。在这些理论中,为了解释 Kauzmann 理论(1948),都假设存在二阶相变,也就是说,与相应晶体对比,过冷液体熵的外推将导致更低的熵值。然而,很多论著都强调指出,VFT 公式不能描述简单液体在整个过冷区域中的黏度(见第 3 章)。

不仅黏度或分子时间常数的偏差,而且在过冷区域发生的二次弛豫过程,即 $\beta$ 过程也需要正确的理论来解释。另外,低温下玻璃令人惊奇的反常性质,在过去几年已吸引了许多科学家。低于 10K 时,热容、热导率、声波和介电吸收都表现出奇异性。Anderson (1972)和 Phillips(1972,1981,1987)引入了所谓两能级体系来解释这些反常现象。然而,这些隧道模型的物理起源仍是一个有争议的问题。

越来越多的论著通过计算机模拟来解决非晶态物理学的问题,主要是采用 Monto Carlo 方法和分子动力学模拟。Lennard Jons 液体和硬软球体体系已经模型化,模拟时可以采用在任何实验上都不能达到的高淬冷速率(Angell 等在 1989 年写有综述)。局限于网络结构体系的聚合物动力学和渗流现象具有相似性。并且已观察到了动力学非均匀性(Dela Batie 等,1984)。还提出了无序密堆积结构(Finey,1970)和连续无规网络的(Polk 和 Boudreux,1973)计算机模型。

• p. 579 •

玻璃转变的本质问题因近来模式耦合方法的扩展而重新提出来,这个方法来源于简单液体动力学,能在分子水平上解释玻璃转变。Leutheusser(1984)、Bengtzelius 等(1984)、以及 Sjögren 和 Götze(1989)的贡献在于假定存在一个高于 $T_g$ 的特征温度,在此温度可观察到动力学相变的痕迹。这首次表明像玻璃转变这样的理象可以用从头计算(abinitio)理论来预测。这一个转变现象已被最近的中子散射实验所证实。这个有前景的观点已激发人们进行了许多新的实验,并再一次引发了关于玻璃转变动力学的热烈讨论。

本章综述关于简单过冷液体新方法的最新应用。Van der Waals 液体很适合为研究玻璃转变的新理论提供模型体系。研究不会受到额外的弛豫过程或结构特异性的影响。重点讨论几种弛豫方法的研究结果,如中子和光散射,介电弛豫,扩散实验,尤其是核磁共振研究。讨论也包括有机玻璃态弛豫的研究。为对比起见,聚合物的研究结果,尤其是对含低分子量添加剂的聚合物的研究结果,将被作为聚合物塑化体系的代表。实验图形是通过评价用来解释实验结果的最有影响力的理论概念完成的。

# 11.2 概　述

## 11.2.1 有机玻璃的典型性质

过冷液体的显著特征是低于熔点 $T_m$ 时，其黏度大幅度增加。描述两种有机玻璃液体的图 11-1 证明了这一点。为了对比，图中还包括各一种有机和无机聚合物液体。对非缔合液体，高于 $T_m$ 时，尽管黏度为 $10^{-3}$--$10^{-2}$Pa・s 是典型的，但在一个窄的温度区间，黏度将连续上升到 $10^{13}$Pa・s。已经提出了好几种用来描述强非 arrhenius 温度与黏度关系的方法，但是，没有任何一种能够拟合整个过冷区域的数据。尤其是，经常应用的 Vogel-Fulcher-Tamman 公式，即 $\lg(\eta/\eta_0)=D/(T-T_\infty)$ $(T_\infty<T_g)$，在黏度低于 $10^2$Pa・s 时不适用(Placzek 和 Mahill，1968)。近来，Bassler(1987)提出的公式 $\lg(\eta/\eta_0)=(T_0/T)^2$，将无序固体能量转移动力学扩展到过冷液体。模式耦合理论框架中，在玻璃转变的开始阶段预测了一个指数定律 $\eta=A(T-T_c)^{-\gamma}$ $(T_c>T_g)$(Sjogren 和 Gotze，1989)。图 11-1 包括了所有三个拟合曲线，从而表明只有动力学的一部分可以用一个方法来描述。对聚合物液体，情况更加复杂，其黏度对温度的依赖关系与简单液体相比要小得多。另一方面，比黏度与温度的关系可用来对不同类型液体进行分类(见 11.2.2 节)。

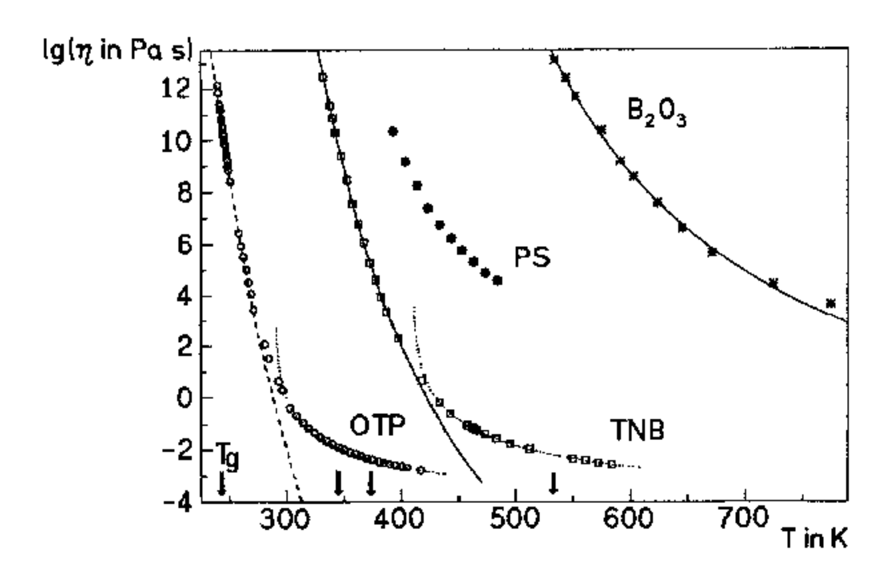



图 11-1　黏度与温度的函数关系邻-联三苯(OTP)(○)，1,3,5-三-α-萘基苯(TNB)(□)，聚苯乙烯(PS)(■)，$Bi_2O_3$(✱)

・p. 580・

当测量过冷液体的热容随温度变化关系时，人们注意到在温度 $T_g$ 热容有一个很大的变化。热膨胀系数也可观察到一个相似的效应。尽管这些特点是二阶相变所特有的，但 $T_g$ 并不能与自由能这类平衡函数明确相联系。尤其是在 $T_g$ 附近监测到的热容转变的位置和尖锐程度依赖于冷却速率。通常大约以 10K/min 的冷却速率来测定 $T_g$。用这种测定方法确定的玻璃转变温度 $T_g$ 能用来比较不同的玻璃。如下所示，探测到了其等能点。$T_g$ 的解释采用动力学控制温度也得到了其所谓 Prigogine-Defray 之比与 1 的偏差的支持。对二阶

相变或更一般地说，当只有一阶参数决定体系时，这个 Prigogine-Defray 比值是 1（见 11.2.4.2 节）。

由不同弛豫方法提供的黏度和相关时间能提供动力学减慢的信息。尤其是对应于给定可观测的 $A$ 值，动力学复合极化率 $X_A(\omega)$ 是关注的主要问题。一般说来，当施加交变场 $F$ 时，可测量到 $X_A(\omega)$ 从而检测到系统的响应（$A$ 值）也能探测到。对线性响应区域，二者通过下式相联系：

$$A - X_A(\omega)F \tag{11-1}$$

对于介电弛豫测量的情况，$A$ 就是极化强度 $P$，$F$ 是电场 $E$。系统的响应可以在频率域或时间域内观察到。在时间域测得的响应函数 $\Phi_A(t)$ 与在频率域的响应通过关系式：

$$X_A''(\omega) = \omega\Phi_A''(\omega) \tag{11-2}$$

与

$$\Phi_A''(\omega) = \int_0^\infty \cos(\omega t)\Phi_A(t)\mathrm{d}t$$

相互关联。另一方面，$\Phi_A(t)$ 表征了量 $A$ 平衡波动的相关损耗，通过 $\Phi_A(t) = X_A F_A(t)$ 与正交函数 $<A(0) \cdot A(t)>/<A(0)^2> = F(t)$ 相联系，其中 $X_A$ 是静态极化率。相关时间 $\tau_A$ 通过在整个相关函数 $F_A(t)$ 上的积分来定义：

• p. 581 •

$$\tau_A = \int_0^\infty F_A(t)\mathrm{d}t \tag{11-3}$$

不同弛豫方法报告对应于不同动力学窗口的不同相关时间，这些动力学窗口属于玻璃转变的典型动力学。为了得到一致的图像，一个重要的任务即是把这些参数彼此联系起来。在过冷区域的许多不同实验中，$F_A(t)$ 不能用一个简单的所谓 Debye 模型（Debye，1929）推导的指数衰减来描述。非扩散动力学决定分子的运动。很多情况下，非指数相关函数可以用扩展指数函数来近似表示，即 Kohlrausch-Williams-Watts 函数（Kohlrausch，1847；Williams 和 Watts，1970）：

$$F_A(t) = \exp(-t/\tau)^\beta \tag{11-4}$$

另一个描述是引入相关时间 $P_A(\tau)$ 的分布。相关函数由分布函数 $P_A(\tau)$ 指数衰减的积分给出，

$$F_A(t) = \int_0^\infty P_A(\tau)\exp(-t/\tau)\mathrm{d}\tau \tag{11-5}$$

由 Cole 和 Davidson、Cole 和 Cole 或 Fuoss 和 Kirkwood 提出的分布函数已经得到广泛应用（Bottcher 和 Bordewijk 进行过综述，1978）。很多情况下，尽管给不出 $F_A(t)$ 的分析表达式，但在频率域内的相应表达式，即 $X_A''(\omega)$ 是可分析的。当从字面意思上考虑相关时间分布概念，而不仅仅只是作为解释非指数相关损耗的正式方法时，就会给出相关时间分布对过冷液体是否是一个真实情况的问题。不同分子随不同时间常数而重新取向，并且独立以指数相关函数弛豫。另一情况描述以非指数相关函数共同弛豫的高度耦合分子。后一种情况强调了玻璃转变的协同性质。我们将回过头来讨论这个问题。

在过冷区域测量 $X_A''(\omega)$ 时，当温度降低时，发现其主 $\alpha$ 峰曲线明显不对称，最大峰移向较低频率。很多情况下频率-温度叠加规律成立。当频率 $\omega$ 用 $\omega_m$ 标度时，各个 $X_A''(\omega, T_i)$ 叠加到一个总曲线 $\overline{X}_A''$ 上。其中 $\omega_m$ 取自每一个 $X_A''(\omega, T_i)$ 的最大值。因此可写作：

$$X_A''(\omega,T)=\overline{X}_A''(\bar{\omega}) \tag{11-6}$$

其中 $\bar{\omega}=\omega/\omega_m$。这些实验发现意味着相关函数 $F_A(t)$ 适合标度规律，即

$$F_A(t,T)=F_A(t/\tau(T)) \tag{11-7}$$

温度变化不影响相关函数的形状，只影响时间标度。将这个重要结论应用到相关时间分布 $p_A(\tau)$ 中去，对一给定的温度变化，所有相关时间都必须改变一常数因子。这意味着起源于活化能分布的相关时间分布与标度规律的不一致（公式(11-7)）。因此，$p_A(\tau)$ 的这个解释不适于描述 $\alpha$ 过程的协同作用。然而，活化能分布概念适合用来解释低于 $T_g$ 时玻璃中掺杂分子的运动非一致(11.3.3)。

• p. 582 •

人们还没有很好地了解扩展指数标度规律(式(11-4))适用的温度区间。有人争论说，在高于熔点的最高温度，KWW 方程的指数形式应回到统一形式(Grimsditch 和 Torell，1989)，对于液体分子在低黏度下的重新取向，Debye 过程可能是一个正确的机理。

通过以冷却速率 $\dot{T}$ 测量的 DSC 曲线中热容发生大变化的温度范围 $\Delta T$ 的中心来定义 $T_g$ 时，我们注意到玻璃转变与低频激发有关。对于一个速率为 10K/min＝0.02K/s 和 $\Delta T=10$K的典型情况，激发频率为 $\omega=\dot{T}/\Delta T=0.02\mathrm{s}^{-1}$，因此探测相关时间大约为 50s。用这种方式定义的玻璃转变温度可以理解为用来比较不同玻璃在 $T_g$ 的等动力点。现在的问题是，用不同方法测得的不同相关时间在 $T_g$ 是否有相同大小的数量级，或者是否可以观察到一些不同动态模型的去耦合作用。支持去耦合作用的实验结果将在下面阐述(见 11.3.1.1 节)。

过冷液体的一个更加重要的性质是出现 $\beta$ 过程。在检查机械和介电极化率时，除了发现大的 $\alpha$ 峰外，还有第二个小的 $\beta$ 峰(McCrum 等，1967；Johari 和 Goldstein，1970，1971；Williams 和 Watts，1971)。它的最大值随温度的变化而移动，且符合 Arrhenius 定律。而 $\alpha$ 峰的温度变化则是典型的非 Arrhenius 方式。相对于 $\alpha$ 过程，$\beta$ 峰对应于一个更加快速的过程。$\alpha$ 和 $\beta$ 过程的平均相关时间在高温下难以区分。尽管 $\alpha$ 过程已被明确归因于分子的全部重新取向，但 $\beta$ 弛豫的起因尚不清楚。玻璃中的疏松堆积区域或运动的岛状集团(Johari，1976，1987 等)，即玻璃的不均匀性，可能对这一附加的弛豫过程起作用。已考虑了几种局部振荡模式(Goldstein，1969)。玻璃态中的 $\beta$ 过程在低于 $T_g$ 时仍然存在，然而整个极化强度迅速减弱(Johari，1976，1987)。所以，只有少量过冷液体的相关时间被报道过。尽管 $\beta$ 过程被认为是玻璃转变的本征特性，但并不是通过所有的弛豫方法都能观察到。11.3.1.2 节中将描述近期的核磁共振实验，这些实验结果也对存在着这一额外过程提供了线索。

$\beta$ 过程的出现意味着有与相关函数 $F_A(t)$ 对应的更加复杂的结构。由于极短时间($10^{-13}$s)的限制，对液体分子的自由流动，$\beta$ 在高斯型函数上的起点斜率为零。$\beta$ 过程在皮秒时间范围内的变化近来已通过中子散射技术进行了研究(Bartsch 等，1989)，并将在 11.3.1.2 节中进一步讨论。在介电及机械弛豫中看到的传统 $\beta$ 过程以低得多的时间尺度发生，和在高于 $T_g$ 温度的 $\alpha$ 过程的时间相当。

### 11.2.2 玻璃的不同类型

金属玻璃、离子性玻璃、Van der Waals 玻璃、氢键玻璃和共价键玻璃由于原子间或分

子间相互作用不同，彼此都有显著差别。为研究低于 $T_m$ 的动力学，Van der Waals 液体、离子液体和氢键液体可以在合适的情况下缓慢进行过冷。通过引入大体积的侧边基团降低分子形状的对称性，可降低液体晶化的倾向，这样，研究可能会更容易些。然而，这也会引起另外的问题。例如，内部自由度的作用将产生另外的弛豫效应，必须与一般玻璃态行为区别开来。包含无机和有机聚合物的这类共价玻璃有一点特殊性，由于聚合物的缠结效应，这类聚合物液体的黏度在熔点附近比 Van der Vaals 液体高得多。所以结晶速度减慢，这些系统倾向于形成非晶态。然而，对动力学而言，很多性质是由典型的聚合物性质控制的，例如，缠结效应、去耦合分子过程、或分子量依赖关系。与聚合物液体相比，氢键液体可视为"暂时"聚合物；子单元的连接不是永久性的。

• p. 583 •

温度与黏度关系曲线可以用来帮助区分不同类型的液体。尤其是经常要讨论同一类中的普遍性的问题。1972 年，Laughlin 和 Uhlmann 建议用玻璃转变温度来减少数据量。他们将所得到的数据外推到相应于黏度为 $10^{14}$Pa • s 的温度。后来，Wong 和 Angell(1976)通过定义玻璃转变温度为 $T_g=T(\eta=10^{12}\text{Pa}\cdot\text{s})$来对主要是无机玻璃形成体系的数据进行了重新划分。在第一种情况中，为有机液体提供了一合理的标准曲线，而在第二种情况下则得到了根据玻璃网络形成体的强度和脆性来区分的曲线。Rössler(Rössler，1990a，b)近来提出了一个不同的划分标准，这一标准更多的是采用 Laughlin 和 Uhlmann 的思想。当对量热法测定的 $T_g$ 作微小校正时，可以观察到较好的相关性。重新对非相关液体的黏度数据进行划分，使之在 $10^2$—$10^{10}$Pa • s 范围内得到最好的吻合。更进一步，引入了一个参比液体，即 1，3，5-三-$\alpha$-萘基苯，用 $T_g=T_r$ 来定义约化温度标尺。结果见图 11-2。表 11-1 收集了 $T_g$ 和 $T_r$，可以发现这些数据有很高的一致性。测量 $T_g$ 时的固有和实验误差减到最小，应用这个约化方式可以避免外推误差。经过小的校正后的等动力点被用来重新划分不同玻璃形成液体的黏度数据。

对非缔合有机液体相应状态的分析可发现三个性质：1)高于 $10^2$Pa • s 的有机液体具有相同特征。2)低于 $10^2$Pa • s 的各条曲线与标准曲线发生分离。3)$T_g$ 时的黏度在 $10^{10}$Pa • s数量级。因此，热流约为 50s 的相关时间对应于 $10^{10}$Pa • s 的黏度。从这些结果判断，简单有机液体至少要划分为两个动力学区域，即高于和低于 $10^2$Pa • s，这两个区域要分别加以描述。可以看到在只有高于 $10^2$Pa • s 时，才能对 VFT 方程收集的数据进行最好的拟合(见图 11-2)。然而，在低于 $10^2$Pa • s 时，正如模式耦合理论预测的那样，指数定律 $\eta=A(T-T_c)^{-\gamma}$很好地拟合了玻璃转变的开始区域，在此，$\eta(t)$的曲率最高。$T_c=1.18T_r$ 对所有液体都是一个合理的描述(Rössler，1990a，b)。

• p. 584 •

对无机聚合物液体进行扩展标度处理，不能重新划分数据而使之与简单液体的标准曲线相一致。但是，我们选择 $T_r=T_g$ 的 $B_2O_3$ 作为参考体系，在最大黏度处叠加所有数据(Rössler，1991)，再次发现某种程度的普遍规律，并较好地满足 $T_g$ 与 $T_r$ 之间的关系(对比图 11-2 和表 11-1)。与简单液体相比，$T_g$ 相应于 $10^{13}$Pa • s 是一个相当高的值。

如果重新标度不同分子量的有机聚合物的黏度，那么图 11-2 中重新标度过的黏度曲线的两种类型可能是彼此相关的。图 11 2 中包含有不同分子量的聚苯乙烯的数据(Allen 和 Fox，1964；Otsuka 等，1979)。最低分子量的聚苯乙烯的性质与典型简单液体相似，而

表 11-1 文献报道的玻璃转变温度 $T_g$ 和相应状态分析给出的参考温度 $T_r$

| 玻璃形成体系 | $T_g$(K) | $T_r$(K) | 图 11-2 中的符号 | 文献($\eta/T_g$) |
|---|---|---|---|---|
| **非相关有机和离子液体** | | | | |
| n-丁基苯 | 125 | 132.5 | + | 1.2\|3 |
| 仲-丁基苯 | 127 | 138 | △ | 1\|3 |
| 二-n-丁基苯 | 176/193/181 | | ■ | 1\|3,4,5 |
| 3-甲基戊烷 | 77 | 86.4 | ▽ | 6\|7 |
| o-萜烯基 | 242/243/244 | 244.2 | ○ | 8,9\|10,11,12 |
| α-苯基-o-苯酚 | 221/230 | 215.3 | ▲ | 8,9\|5,10 |
| 苯基水杨酸酯 | 220/230/225 | 218.8 | ◈ | 8,9\|5,10 |
| n-丙基苯 | 122 | 131 | ◇ | 1\|3 |
| i-丙基苯 | 125/127 | 131.7 | × | 1,2\|3,12 |
| 1,3,5-三-α-萘基苯 | 342/345 | 345 | □ | 13\|14,13 |
| **氢键** | | | | |
| **丙醇** | 98 | 98 | ◘ | 15\|3 |
| **聚合物** | | | | |
| 低聚苯乙烯($M$=550) | 251 | 258.4 | 1--- | 16\|17 |
| 聚苯乙烯($M$=4000) | 353/350 | 343.6 | 2--- | 18\|19,17 |
| 聚苯乙烯($M$=37000) | 378/370 | 370.1 | 3--- | 18\|19,17 |
| 聚苯乙烯($M$=390000) | 380/373 | 373 | 4--- | 18\|19,17 |
| $Bi_2O_3$ | 526/530/539 | 532 | * | 20\|21,22,10 |
| $BeF_2$ | 598/570 | 584 | ⊙ | 23\|24,25 |
| DSC(氧化物玻璃) | — | 816 | ⊠ | 15\|— |
| $GeO_2$ | 853/820/810 | 810 | ☆ | 26\|24,25,26 |
| NBS-711 | — | 694 | ⊠ | 15\|— |
| $SiO_2$ | 1430/1453 | 1430 | ◈ | 26\|24,22 |
| 碱石灰 | — | 781 | ⊗ | 27\|— |

参考文献:1)Barolw,A. J. ,Lamb,J. ,Matheson,A. J. (1966),*Proc. Roy. Soc. ,London Ser.* A293,322. 2)Ling,A. C. ,Willard,J. E. (1968),*J. Phys. Chem.* 72,1918. 3)Carpenter,M. R. ,Davies,D,B. ,Matheson,A. J. (1967),*J. Chem. Phys.* 46,2451. 4)Hains,P. J. ,Williams,G,(1975),*Polymer*16,725. 5)Rossler,E. (1990),Ber. Bunsenges. *J. Phys. Chem.* 94. 392. 6)VonSalis,B. A. ,abbart,H. (1968),*J. Phys Chem.* 72,752. 7)Johari,G. Plk Goldstern,M,(1971),*J. Chem. Phys.* 55,4245. 8)Laughlin,W. T. ,Uhlmann,D. R. (1972),*J. Phys. Chem*,76,2317. 9)Cukiermann,M. ,Lane,J. W. ,D. ,R. (1973),*J. Chem. Phys.* 59,3639. 10)Grest,G. S. ,Cohen,M. H. (1981). *Adv. Chem. Phys.* 48,455. 11) Greet,J. ,Turnbull,D. (1967),*J. Chem. Phys.* 47,2185. 12)Johari. ,g. P. Goldstern,M. (1970),*J. Chem. Phys.* 53,2372. 13)Plazek,D. J. ,Macgill,J. H. (1968),*J. Chem. Phys.* 45,3038. 14)Ehich. D. ,Sillescu,H. ('1990),*Macromolecules.* 23, 1600,15)Tweer,H. ,Simons,J. H. ,Macedok,P. B. ,(1971),*J. Chem. Phys.* 54,1952. 16)Allenn,V. R. ,Fox,T. G. (1964),*J. Chem. Phys.* 41,337,17)Fox,T. G. ,Loshaek,S. (1955),*J. Polym. Sci.* 15,371. 18)Otsuka,S. ,Ueno,H. , Kishimoto,A. (1979),Angew. *Makromol. Chemie.* 80,69. 19)Claudy,P. . Letoffe,J. M. ,Camberlain,Y. ,Pascault,J. P. (1983),*Polym. Bull.* 9,208,20)Macedo,P. B. ,Napolitano,A. (1968),*J. Chem. Phys.* 49,1887,21)Grimsditch,M. , Torell,L. M. (1989),*Springer Proceedings in Physics*,Vol. 37: Richter. D. ,Dianoux,A. J. ,Petry,W. ,Teixeira,J. (Eds. ). Heidelberg:Springer,P. 196. 22)Van Uitert,L. G. (1979),*J. Appl. Phys.* 50,8052. 23)Moynihan,C. T. ,Cantor,S. (1967),*J. Chem. Phys.* 48,115. 24)Wright,A. C. ,Etherington,F. ,Desa,J. A. E. ,Sinclair,R. ,N. ,Connell,G. A. N. ,Mikk elson,J. C. (1982),*J. Non-Crystal. Solids* 49,63. 25)Zallen. R. (1983),*The Physics of Amorphous Solids.* NewYork:J. Wiley. 26)Wong,J. ,Angell,C. A. (1976),*Glass Structure by Spectroscopy.* New York:Marcel Dekker. 27) Doremus,R. H. (1973),*Glass Science.* New York:J. Wiley.

• p. 585 •

高分子量聚苯乙烯的数据并不完全与简单有机液体曲线一致。相反,却接近于许多无机玻璃形成聚合物的幅度。因此,我们推断低分子量和高分子量这两类液体的差别是由诸如缠

结这类聚合物效应引起的。聚合物液体的化学性质并不重要。氢键液体的黏度曲线介于这两个极限曲线之间,正如图 11-2 中的丙醇所示。

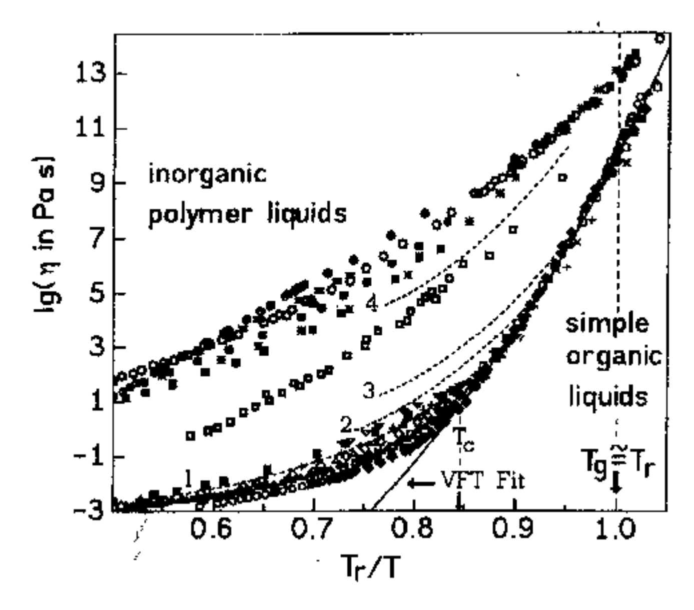



图 11-2　不同类型液体的重新标度 Arrhenius 曲线(符号见表 11-1)

• p. 586 •

### 11.2.3　实验方法

本节简要描述研究过冷液体和非晶态材料的实验方法。因为 11.3 节中的很多实例与 NMR 的应用有关,所以对最近的 NMR 技术进行了较详细的描述。

#### 11.2.3.1　*热分析方法*

测量玻璃热容的量热技术与用来测量其它固体的方法是一样的。尤其是差示扫描量热分析(DSC)被用来测定玻璃的转变温度 $T_g$。这里,重要的是注意冷却和加热速率对 $C_p$ 和 $T_g$ 的影响,而这种冷却和加热速率对 $C_p$ 和 $T_g$ 的影响使人们不得不采用特殊技术来研究热弛豫动力学。

因此,当温度以数量级规模急剧变化并考虑到在 $T_g$ 和低于 $T_g$ 的随时间变化的非平衡态后(Jackle,1986;Kovacs,1981),人们可以分析加热和冷却循环中的滞后现象或热焓弛豫。近来发展了一种很完美的技术,可有效测得 $T \geqslant T_g$ 时的复合热容 $C_p^*(\omega)$(Birge 和 Nagel,1985)。在准平衡体系中,其温度能以 kHz 的频率和较小的幅度(~0.1K)进行调节。$C_p^*(\omega)$也与频率和温度相关,这一点与复黏度 $\eta^*(\omega)$和复介电常数 $\varepsilon^*(\omega)$相似(见后面)。然而,后者仅与玻璃的部分过程相关,而 $C_p^*(\omega)$和所有运动自由度有关。这对分析 $\alpha$ 过程对时间和温度的关系曲线将产生重要影响(Angell,1988)。

#### 11.2.3.2　*黏度,机械和介电弛豫*

在液体区域和玻璃转变温度之间,过冷液体的剪切黏度在大约 150 倍的动态范围内变化。毛细管技术只适用于普通液体,旋转黏度计能应用的黏度范围大约为 $10^3$Pa·s,球

拉法则高达 $10^8$Pa·s 黏度。因为过冷液体和熔融聚合物是粘弹性的，与频率相关的复合剪切黏度(Ferry，1980)可定义为

$$\eta^*(\omega)=\eta'(\omega)-i\eta''(\omega)=\omega^{-1}[G''(\omega)-iG'(\omega)]$$

其中 $G'(\omega)$是存储模量，$G''(\omega)$是损耗模量。$G''(\omega)/\omega$ 的频率为 0 时的极限即为真实黏度。因为 $G(\omega)$可能是表征聚合物材料和橡胶内部动力学最重要的量，已经发展了相当复杂的技术应用于它的测量和分析，这些技术主要是通过应用平面-平面或椎平面几何图像小的振荡。很明显，$G(\omega)$的傅立叶变换即是和剪切柔量 $J(t)$相关的剪切弛豫函数 $G(t)$。其它的机械弛豫函数则与在频率为 0 的极限时产生体积黏度的扩展或压缩实验有关。我们建议读者在 Ferry(1980)的专著中了解这些技术的详细描述。Parson(1987)和 Angel(1988)分别综述了近来聚合物玻璃形成体和低分子玻璃形成体的应用。

介电弛豫是研究玻璃形成体中 $\alpha$ 和 $\beta$ 过程的最主要的可观测量(McCrum 等，1967；1970，1971)。尽管由于极间相关使得复介电常数 $\varepsilon(\omega)$和分子耦极运动之间的关系复杂化，但还是能得到从液态经玻璃转变到固态玻璃宽的时间和温度区间内分子重新取向的近似相关函数。近来的技术进步使得可以采用最普通的工业产品来建立这样一个测量系统，$10^4$-$10^9$Hz 频率范围可分 3 个阶段以频率和温度为函数自动扫描(Kremer 等，1989)。Bottcher 和 Bordewijk 出版了一本关于介电弛豫的优秀专著，内容包括 IR、光频和动态克尔效应(1978)。Johari 对过冷液体和玻璃的应用进行了综述(1976 和 1987)。

·p. 587·

11.2.3.3 光学方法

动态光散射技术近来成功地应用在聚合物和玻璃形成液体的动力学研究上，在高频($10^{10}$Hz)下，瑞利-布里渊散射谱(RBS)可以根据体黏度对频率的依赖关系 $\eta_v(\omega)$和绝热压缩系数 $K_s(\omega)$来分析，$K_s(\omega)$与密度波动动力学相关(Berne 和 Pecora，1976)。在一个 $T_g$ 以上 150K 的温度范围内，在瑞利线中心可以观察到由团簇引起的散射。这些团簇也可用静态光散射和光子相关光谱(PCS)探测到。静态光散射在玻璃过渡区域变成了波矢函数。Fischer(1989)和 Gerharz 等(1990)首次给出了对这些现象的解释。其中也有关于应用光散射技术的参考文献。PCS 大多用于研究玻璃转变时密度波动的慢动力学(Patterson，1983)。然而，Fischer 小组也分析了混合体系的浓度波动动力学，除了探测到预期的互扩散模式外，还探测到了一个慢速模式。慢速模式和尺寸约为 100nm 的团簇的扩散运动相关。100nm 尺寸是和靠近玻璃转变区域的过冷液体的结构相联系的(Gerharz)等，1990)。这些有趣的新结果进一步刺激了动态光散射在玻璃形成体系的应用。

玻璃转变时的平移扩散以前被限制为穿透聚合物膜的小分子的相对快速运动。近来，受激瑞利散射的应用把动力学研究范围扩展到扩散系数为 $D>10^{-17}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$(Sillescu 和 Ehlich，1990)。在这项技术中，光活性染料分子被用作扩散指示剂。两束相干激光照射下的样品中形成了全息光栅，随后这个全息光栅的衰减受激瑞利散射控制。11.3.1.1 节中将举例进行讨论(图 11-10)。

光化学烧孔已经成功地应用于低温下玻璃的慢速动力学研究。这里，光活性探针分子先被光谱的窄带激光激发。接着，记录下光谱，孔的宽化作为观察时间的函数加以测量。最后，样品经高温退火，把动力学作为温度函数来研究(Köhler 和 Friedrich，1987)。Friedich

和 Haarer(1984)对光化学烧孔技术进行了综述。可在 Zschogge(1986)编写的书中找到光谱学近来在玻璃中的应用。

• p. 588 •

11.2.3.4 中子散射

近来中子散射方法特别令人感兴趣，因为它们看起来最适合用来验证玻璃转变模式耦合理论的预测(见 11.2.4.3 节)。过冷液体的结构在向固态玻璃转变时没有显著改变，其动力学以非常复杂的方法冻结起来，动态中子散射可提供短时间行为的信息。技术可能覆盖的 $q$ 范围是 $10^{-2}$～$1nm^{-1}$，时间范围是 $10^{-8}$～$10^{-12}s$。中子背散射、飞行时间和自旋-回波技术被用来提供不同的 $q$ 和 $t$ 范围的优化条件。有机玻璃通过有机分子中质子的中子散射可提供非相干动态结构因子 $S_{inc}(\boldsymbol{q},\omega)$或是其频率的傅立叶变换形式，即中间散射函数 $\Phi_s(\boldsymbol{q},t)$是 Van Hove 自相关函数 $G_s(\boldsymbol{r},t)$的空间傅立叶变换。$\Phi_s(\boldsymbol{q},t)$提供了一种对散射中心，即质子在时间和空间上位移的量度。因此，$\Phi_s(\boldsymbol{q},t)$在液体中衰减为 0，液体中分子在$\leqslant 10^{-8}s$ 的时间尺度和$\leqslant$1nm 的空间范围内进行扩散运动，它们被中子散射所覆盖。在固态玻璃中由于振动或摆动位移，$G_s(\boldsymbol{r},t)$开始时会快速衰减；然而，由于质子只能在小的空间区域移动，$G_s(\boldsymbol{r},t)$将不会衰减为 0。长时间平稳状态的高度决定中子散射谱弹性峰的高度和模式耦合理论中的 Debye-Waller 因子或非遍历性参数 $f_s(q)$。由模式耦合理论所预测的快速 $\beta$ 过程引起的局部运动幅度的增大，将使 $f_s(q)$随温度升高降低，不同温度下的 $f_s(q)$在中子散射实验中不同 $q$ 值处测得，并用来检测特殊的标度预测(公式(11-29))。在更高的温度下，$\alpha$ 过程将进入中子散射时间窗口，能观测到弹性峰值的宽化，这种弹性峰的宽化能被用来检测 Von Schweidler 法则[公式(11-33)]。

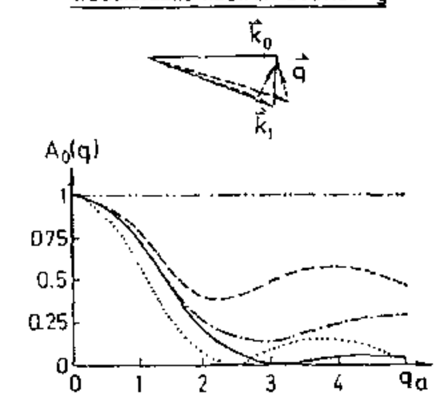
在氘化有机玻璃形成体中，中子散射也能提供相干动态结构因子 $S_{coh}(\boldsymbol{q},\omega)$，因为氘是一个强的散射体。这里，原子核在散射体积内的集体运动是受控制的，因为相应的 Van Hove 相关函数使得散射物 $j$ 的位置 $\boldsymbol{r}_j(0)$与近邻散射物 $k$ 在时间 $t$ 的位置 $\boldsymbol{r}_k(t)$相关。模式耦合理论[见式(11-29)到(11-34)]的标度预测与非相干中子散射实验结果是非常相似的，现在正在不同玻璃形成体中进行测试(见 11.3.1.2 节)。有关技术的细节可参看有关中子散射的专著(Springer，1972；Lovesey，1986；Bee，1988)。

应该注意到中子散射提供了有关分子运动的类型或机制的信息，这些信息是无法用上面论述过的弛豫和光散射技术得到的(见 11.2.3.2 和 11.2.3.3 节)。图 11-3 已证明了这一点，图中对好几种运动模型，与 $f_s(q)$相应的弹性非相干结构因子作为 $q$ 的函数加以描述(Fujara 等，1986)。下面将要讨论的特殊核磁共振技术也可以获得相似的信息，但时间尺度慢得多，为 $10^{-3}s \leqslant \tau \leqslant 10^{2}s$。

• p. 589 •

11.2.3.5 核磁共振方法

早在 1948 年，Bloembergen 与 Purcell 和 Pound 合作发表了一篇研究甘油黏度的论文，证明当运动相关时间 $\tau$ 遵守条件 $\omega_0\tau$～1 时，自旋-晶格弛豫是最有效的(Bloembergen 等，1948)。1 个特斯拉量级的磁场可引发质子约 50MHz 的 Larmor 频率 $\omega_0$；如果相关时间在 $10^{-9}s$ 数量级，弛豫时间是最短的。对简单液体，这样的相关时间只有在低于 $T_m$ 的过冷



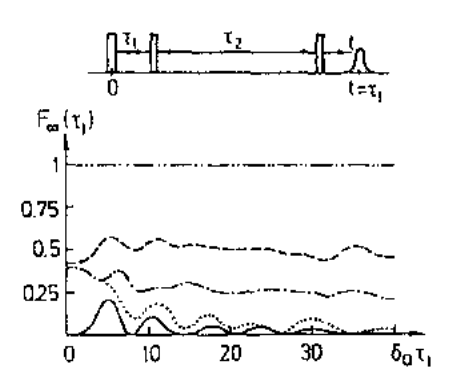




图 11-3 不同分子再取向模型中计算所得的弹性非相干结构因子 $A_0(q)$ 和正交自旋-排列回波大小 $F_\infty(\tau_1)$。虚线：两点之间的跃迁；点划线：四点之间的跃迁；点线：一个周期中的旋转扩散；实线：各向同性旋转扩散。$a$ 定义为中子散射中散射子的位置；$\delta_Q$ 为四偶极耦合常数的 3/4(Fujara 等，1986)

区域才能达到。首次将 NMR 运用到分子运动研究中是研究和玻璃转变相关的问题。NMR 线型的动态窄化可进一步提供在更短时间尺度上的信息。高频磁场连同傅立叶变换技术的引入极大提高了有效信号强度，也几乎完全废弃了旧的连续波方法。$^2$H，$^{13}$C，$^{31}$P 核的测量是有吸引力的，可获得物理化学的许多问题的信息。尤其是高分辨固态 NMR 已引起了人们越来越多的兴趣。为了研究慢反应化学，尤其是液体和固体中的动态交换，可获得的分子时间尺度随着脉冲技术的产生而得到极大扩展。这里，二维 NMR 技术具有重要性。Fyfe 写有 NMR 在固体中运用的综述(1984)。Spiss 写有$^2$H NMR 具体运用到聚合物中的综述(1985)。

*自旋-晶格和自旋-自旋弛豫*

液体的指数型自旋-晶格弛豫用时间常数 $T_1$ 来表征。$T_1$ 与由动态相关函数 $F_A(t)$ 的傅里叶变换给出的谱密度函数 $J(\omega)$ 有关(见 11.2.1)。相应的关系也适用于支持自旋-自旋弛豫时间 $T_2$，$T_2$ 决定着液体的 NMR 的谱线形状(Abragam，1961)。

$$1/T_1 = C[J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)]$$

$$1/T_2 = C/2[3J(0) + 5J(\omega_0) + 2J(2\omega_0)]$$

$$J(\omega) = Re\int_0^\infty F_A(t)\exp(-i\omega t)\mathrm{d}t \qquad (11\text{-}8)$$

其中，$C$ 代表有效耦合常数，取决于所研究的原子核。对于标准 NMR，不可能在一个宽的范围内改变 Larmor 频率 $\omega_0$。因此，要想从 $T_1$ 或 $T_2$ 得到动态信息，必须给出函数 $F_A(t)$ 的时间依赖关系。对$^1$H NMR，$F_A(t)$ 由分子内或分子间的主要偶极-偶极相互作用的贡献来控制(例如转动和直线移动的贡献)，这并不容易处理。

• p. 590 •

转动和直线移动的两种贡献可以通过氘稀释技术来区分(Eisner 和 Mitchell，1961；Lindner 等，1981)。固体和过冷液体(Mehring，1976；Haeberlen，1976)的高分辨 NMR 通过对偶极子耦合的系统抑制来得到，只有化学位移各向异性或四偶极相互作用得以存在。固态光谱不再因偶极宽化而模糊不清，而是高分辨率光谱。至于弛豫，只探测到与化学位移

各向异性或电场梯度有关的函数。偶极-偶极相互作用可通过同位素取代而有效消除。对氘(四级偶合,I=1)或磷核(化学位移各向异性,I=1/2),$F_A(t)$可通过二阶 Legendre 多项式的正交化相关函数而得到好的近似,

$$F_A(t)=\frac{\langle(3\cos^2\theta(0)-1)(3\cos^2\theta(t)-1)\rangle}{\langle(3\cos\theta(0)-1)^2\rangle} \quad (11\text{-}9)$$

其中,$\theta$ 是对角耦合张量 $z$ 方向分量与磁场 $B$ 的夹角。在$^2$H NMR 中,角度由 $\sigma$ 键和 $B$ 的方向给出。因此,可直接探测到 C-$^2$H 键的重新取向。

对 Debye 过程最简单的情况,$F_A(t)=\exp(-t/\tau)$和 $J(\omega)=\tau(1+\omega^2\tau^2)^{-1}$,其中 $\tau$ 定义了分子旋转时间尺度。过冷液体中分子重新取向的一个主要性质是其非指数相关函数,该函数可通过适合于 NMR 相关时间的分配而模型化(Connor,1963;Noack,1971)。研究 $T_1$ 和 $T_2$ 可以推导出含义较明确的合适的分布函数。两个弛豫时间对相关函数的依赖是不同的。尤其是当 $\omega_0\tau>>1$ 时,弛豫速率 $1/T_2$ 直接正比于平均相关时间$\langle\tau\rangle$,$\langle\tau\rangle$由对相关函数的积分给出。因此,$T_1$ 和 $T_2$ 与温度的关系是不同的,并可用来解释非指数相关函数的类型。

*线形分析*

除了自旋弛豫测量,NMR 线型动态变窄还给出了分子运动信息。考虑一个可以通过分子运动交换的质子,位于 NMR 频率为 $\omega$ 和 $\omega'$ 的两点之间。如果交换频率 $1/\tau$ 大于光谱劈裂 $|\omega-\omega'|$,则双线光谱将变成单线谱。这个基本现象可用来研究固体或过冷液体中的分子运动,因为 NMR 频率 $\omega\propto 3\cos^2\theta-1$,它随着 $\theta$ 在整个分子重新取向中的变化而变化。粉末线型取决于慢运动区域内旋转运动的机制,其中 $1/\tau$ 具有粉末光谱宽度数量级。因此,旋转跳跃已被确认为是晶态固体的分子重新取向的机制(Spiess,1974;Alexander 等,1974;Pschorn 和 Spiess,1980;Wemmer 等,1981)。

• p. 591 •

不考虑任何偶极加宽,$^{13}$C 和$^{31}$P 这类具有自旋为 1/2 的核的 NMR 频率 $\omega+\omega_{cs}$是由化学位移各向异性决定的,该各向异性由具有主分量为 $\sigma_{zz}{}^{cs}$,$\sigma_{yy}{}^{cs}$和 $\sigma_{xx}{}^{cs}$的二阶张量来描述:

$$\omega_{cs}=\Delta_{cs}(3\cos^2\theta-1-\eta_{cs}\sin^2\theta\cos\varphi)$$
$$\Delta_{cs}=(1/3)\omega_0[\sigma_{zz}{}^{cs}-1/2(\sigma_{yy}{}^{cs}+\sigma_{xx}{}^{cs})]$$
$$\eta_{cs}=(\sigma_{yy}{}^{cs}-\sigma_{xx}{}^{cs})/(\sigma_{zz}{}^{cs}-\sigma_{iso}{}^{cs}) \quad (11\text{-}10)$$

角度 $\theta$ 和 $\varphi$ 分别代表相互作用张量主轴相对磁场 $B$ 的取向。对 $l=1$ 的氘核,观察到引发频率位移为$+\omega_Q$ 和$-\omega_Q$ 的偶极劈裂的两个跃迁。这里,电四级张量 $eQ$ 和电场梯度 EFG 张量 $\sigma^Q$ 的相互作用决定线形。因此方程 11-10 中的常数为 $\Delta_Q=3/8(eQ\sigma_{zz}{}^Q/\hbar)$。有机物中,$\eta_Q=0$ 这一好的近似适合氘核。玻璃或多晶粉末中张量方向是随机分布的,可以观察到典型粉末光谱的特殊边沿或峰。对氘核,发现了著名的 Pake 谱。

根据 100kHz 量级的光谱宽度,过冷液体小于 $10^{-5}$s 的动态相关时间导致固态宽光谱的消失,$\tau<10^{-6}$s 时,发现了 Lorentzian 线形。很典型,这种消失可在高于 $T_g$ 20—30K 温度观察到。在中间区域($1/\tau$ 约 100kHz),可获得分子重新取向的信息。线形由自由感应衰减(FID)的傅里叶变换给出,FID 通常用标准 NMR 测量。FID 的表达式为

$$S_0(t)=\left\{\exp\left(i\int_0^t\omega_Q(t')\mathrm{d}t\right)\right\} \tag{11-11}$$

其中,平均值是在$t=0$(粉末平均值)的所有取向和随机过程的平均值。随机过程可通过解速率方程组而模型化:

$$(\mathrm{d}/\mathrm{d}t)P(\Omega_i/\Omega_j,t)=\sum_k P(\Omega_i/\Omega_j,t)\Pi_{kj} \tag{11-12}$$

$P(\Omega_i/\Omega_j,t)$代表条件机率,$\Pi_{kj}$为$\Omega_k\to\Omega_j$的跃迁速率,$\Omega_j$代表 EFG 张量的取向 $j$。对一个定义得很好的旋转跃迁过程,这些方程可用直接的方法求解。

对于一个宽度为100～200kHz 的$^2$H NMR 谱,式 11-11 不能估测,因为快速时间信号在接收系统的空耗时间部分地消失了,当时间信号完成傅里叶转换时,谱线将发生严重的扭曲。这些问题可用固态回波技术来消除,如图 11-3 所示。现在时间尺度能够扩展到数百微秒,因为固态回波技术的动力学范围只受到横向弛豫时间$T_2^*$的限制。超出$T_2^*$数量级的时间就观察不到回波。开始于回波最大值的固态回波时间信号可以公式化为(Spiess 和 Sillescu,1981)

$$S_1(t,\tau_1)=\left\{\exp\left[i\int_0^{\tau_1}\omega_Q(t')\mathrm{d}t'-i\int_{\tau_1}^{t}\omega_Q(t')\mathrm{d}t'\right]\right\} \tag{11-13}$$

· p. 592 ·

其中$\tau_1$是两脉冲间的间距。如果给出正确的运动模型,方程 11-12 又可用于描述$S_1$,FID 中$S_0$和固态回波时间信号$S_1$在坚硬固体吸收极限下是相等的。在分子快速各向同性重新取向情况下,固态回波谱将消失,FID 谱上显示一个尖锐的络伦兹线。然而,快速各向异性重新取向将导致一个动态平均粉末谱,其中$\Delta$和$\eta$必须被张量元素的平均值所取代(如方程 11-10 中的$\Delta$和$\eta$)。典型的例子是甲基的快速旋转,该旋转将产生衰减 3 倍的 Pake 谱。对一个对称性高于$C_2$的快速各向异性重新取向,谱线的下降通常表示为

$$\bar{\Delta}=\Delta/2(3\cos^2\gamma-1) \tag{11-14}$$

其中$\gamma$是 C $-^2$H 键方向相对于旋转轴的角度。对于低对称性的情况,发现了和重新取向类型有关的特征非零$\bar{\eta}$。

*三脉冲技术*

相关时间$\tau<T_1$的超慢运动可以通过运用自旋回波技术(Spiess,1980)或是受激回波技术(Gullion 和 Conradi,1984;Rossler,1986)来测得,如图 11-3 中所示。同上面提及的方法相比,现在相关函数可在时疇内直接绘出。对自旋 I=1 或 1/2,可运用不同脉冲长度,但可探测到同一相关函数,即

$$F(\tau_1,\tau_2,t_2)=\langle\sin(\omega_Q(0)\tau_1)\sin(\omega_Q(\tau_2)t_2)\rangle \tag{11-15}$$

在这种情况下,三个时间变量控制着相关损耗;$t_2$是相应二次回波最大值的运动时间;混合时间$\tau_2$探测$\tau_2>>\tau_1\cdot t_2$时频率的交换。如果考虑条件$\omega_Q\tau_1<<1$和只控制作为$\tau_2$函数的反射最大值,即$t_2=\tau_1$,则很容易认识到相关函数的意义。这样,$\sin\omega_Q\tau_1$可以展开,二次 Legendre 多项式$P_2$可直接测量:

$$\lim_{\omega_Q\tau_1\to 0}F(\tau_1,\tau_2)\propto\langle\omega(0)\omega(\tau_2)\rangle\propto\langle P_2(0)P_2(\tau_2)\rangle \tag{11-16}$$

再者,研究函数$F(\tau_1,\tau_2)$,当$t_2\to\infty$时,$F_\infty(\tau_1)$可定义为

$$F_{\infty}(\tau_1)=F(\tau_1,\tau_2\to\infty)/F(\tau_1,\tau_2=0) \tag{11-17}$$

$F_{\infty}(\tau_1)$是对运动类型高度敏感的特征振荡函数。在图 11-3 中已有好几个例子证明。尤其是 $F(\tau_1\to\infty)=1/n$，$n$ 是给定重新取向过程交换的频率数。与非相干中子散射测量的弹性非相干结构因子分析相类似，$F_{\infty}(\tau_1)$可认为代表着动态过程的静态结构(Fujara 等，1986)。

在对自旋排列谱进行分析后，任意给定的 C—$^2$H 键取向过程中路径细节就清楚了。基于 Ernst 和 Jeneer 引入的二维核磁共振思想(Jeneer，1971；Aue 等，1976)，可以对方程(11-15)进行关于 $\tau_1$ 和 $\tau_2$ 的相对傅里叶变换，其中，混合时间 $\tau_2$ 作为一个参数，具有特征波峰的二维交换图形将导致粉末谱，这些粉末谱被 Spiess 及其合作者用来描述分子晶体和聚合物中的动态过程(Schmidt 等，1986；Schaefer 等，1990)。值得一提的是，近来人们进行了二维光谱至旋转角度的模型自由反转，旋转角度在一给定时间 $\tau_2$ 后一直处于变化之中(Hagemeyer 等，1990)。

• p. 593 •

### 11.2.4 理论处理

在物理学中几乎没有另外一种现象像玻璃转变一样被用如此之多的不同理论方法进行处理。接下来，我们将概述其中最重要(或最有影响)的处理方法。只介绍基本思想，描述与过冷液体，特别是有机液体中玻璃转变密切相关的实验结果。我们涉及了一篇最新的关于自旋玻璃理论的综述(Binder 和 Yong，1986)，但这个题目超出了本章范围。低于玻璃转变的非晶态固体的结构和相应液体有点相似，其动力学却既不同于液体，也不同于晶态固体。我们的概述只限于讨论与 $T<T_g$ 区域的 $\beta$ 过程、能级图和二能级体系形成(TLS)有关的方面，它们能解释大多数低温现象。

#### 11.2.4.1 自由体积理论

基于自由体积假设的 Vogel-Fulcher-Tammann 规律的第一个公式在 1959 年给出，尽管自由体积理论思想的提出要比这早很多(Cohen 和 Tumbull，1959；Ferry，1980)。它们将总体积 $V$ 中的每 $N$ 个分子与不同的自由体积相联系。并确定边界条件为 $\sum N_i = N$ 和 $\sum N_i v_{fi} = V - Nv_m$ 的最可能自由体积分布，其中 $v_m$ 是一些基本恒定的分子体积，$N_i$ 代表自由体积 $v_{fi}$的分子。$N_i/N\propto\exp(-\gamma v_{fi})$这个结果与玻耳兹曼分布 $N_i/N\propto\exp(-\beta\varepsilon_i)$相似，因为能量守恒条件，即 $\sum N_i\varepsilon_i = E$，已被恒定总自由体积 $V-Nv_m$ 的条件所取代。相类似，和 $\beta=1/k_BT$ 每分子自由度的平均热能为 $k_BT$ 相似，参数 $\gamma$ 和平均自由体积参数 $v_f$ 有关。在自由体积理论的最简单描述中，只要存在自由体积 $v_{fi}\leqslant v^*-v_m$，分子就跃迁到一个具有自身尺寸大小的孔洞中($\sim v_m{}^{1/3}$)(假定没有活化能)。因此，在平动位移中正比于扩散系数 $D$ 的跃迁频率同具有自由体积大于 $v^*$ 的分子分数成正比(Doolittle，1951)：

$$D\int_{v^*}^{\infty}\exp(-v/v_f)\mathrm{d}v \propto \exp(-v^*/v_f) \tag{11-18}$$

现在假定，高于 $T_g$ 时，平均数分自由体积 $f=Nv_f/V$ 和温度有线性关系，

$$f=f_g+\alpha_f(T-T_g) \tag{11-19}$$

其中 $\alpha_f$ 是高于和低于 $T_g$ 时热膨胀系数的差值。把式(11-18)和式(11-19)结合起来，很容

易就可以得到 Vogel-Fulcher-Tammann(VFT)公式：

$$D=D_{\infty}\exp\left(-\frac{D_0T_{\infty}}{T-T_{\infty}}\right);\ T\geqslant T_g \tag{11-20}$$

其中 $T_{\infty}=T_g-f_q/\alpha_f$ 是 Vogel 温度，$D_0T_{\infty}=B/\alpha_f$ 将参数 $D_0$ 与分子尺寸参数 $B$ 约为 1 相联系，$B$ 可通过比较热膨胀实验来测得(Ferry，1980)。$D^{-1}$正比于剪切黏度 $\eta$，并和相关弛豫时间 $t_{\eta}$(见 11.3.1.1 节)有关似乎是合理的(Stokes-Einstein 关系)。通过 VFT 方程变形很容易得到的 Williams-Landel-Ferry(WLF)方程，经常用于表达这个温度依赖关系：
• p. 594 •

$$\log a_T=-\frac{C_{1g}(T-T_g)}{C_{2g}+T-T_g} \tag{11-21}$$

$$C_{1g}=\alpha_fD_0T_{\infty}/f_g\ln10;\quad C_{2g}=f_g/\alpha_f$$

$$a_T=D(T_g)/D(T)\cong\eta(T)/\eta(T_g)$$

Ferry 综述了自由体积理论对非晶态聚合物的应用(1980)。聚合物稀释体系由 Vrentas 等进行了大量研究(1985)。Cohen 和 Grest 在 1979 年给出了自由体积理论的更复杂的处理(Cohen 和 Grest，1979；Grest 和 Cohen，1981)。在一个胞模型框架内，他们假定了一个局部自由能，该自由能对高于或低于临界体积 $v_c$ 的胞体积时局部自由体积 $v$ 是不同的。对 $v>v_c$的类液胞，它包含一正比于 $v-v_c$ 的项。对类固胞($v<v_0$)，它正比于$(v-v_0)^2$，其中 $v_0$ 是自由能最小时胞的体积。通过这些假定，可对一个特定分子间势能进行模型化，人们可以得到平均自由体积：

$$v_f=a(T-T_{\infty})+b[(T-T_{\infty})^2+cT] \tag{11-22}$$

其中 $a,b,c$ 和 $T_{\infty}$可以从模型的细节来估测，并解释 $v_f\propto(T-T_{\infty})(T>T_{\infty})$，$v_c\propto(T-T_{\infty})$ • $(T\ll T_{\infty})$。玻璃转变随下列假设而发生：分子位移仅可能存在于总自由体积 $\sum(v_i-v_c)>v_c$的类液胞和类液团簇中。类液团簇的尺寸随温度升高而增大，$T_g$ 与渗流温度相关，此时可得到临界团簇。因此，在宏观距离上分子位移可能仅当 $T>T_g$ 时才发生。重要的是公共熵的行为，当只有类固胞存在时，公共熵为 0；在高温极限，它变为 $Nk_B$，这时全部体积 $V$ 对所有 $N$ 个分子都是可达到的。显然，公共熵在渗流转变时急剧上升，因此，模拟了在 $T_g$ 时热容发生跳跃变化。如果考虑冷却速率与 $T_g$ 的关系(Cohen 和 Grest，1979)，则另外的假定是必要的。否则将等同子缓慢冷却的准静态极限，$T_g$ 将得到一个与 Vogel 温度 $T_{\infty}$同数量级的值。我们也应注意到方程(11-12)很重要地给出了传输系数和弛豫时间($D,\eta,\tau_{\eta},\cdots$)对温度的巨大依赖关系，这与 Cohen-Turnbull 理论的公式(11-19)和 Dollittle 方程(11-18)相对应。高于 $T_g$ 时温度影响的主要贡献由局域自由能线性项的斜率给出，它是一个局域数量。

因此，接近于 $T_g$ 时大的表观活化能与分子运动的协同作用有关，虽不是直接但或多或少与自由体积性质的特别假设有关。这是旧的 Cohen-Turnball 方法的一个典型。也应注意到类固团簇在 $T>T_g$ 时相对于渗流模型的类液团簇。近来在高于 $T_g$ 温度(Genharz 等，1990)的过冷液体的动态散射实验中探测到了类团簇的不均匀性。

总之，自由体积理论的基础由 Doolittle 方程给出，即方程(11-18)，最初是用唯象方程公式化的，但可在不同理论框架内加以校正。各种有关 $v_f$ 与温度、压力(Ferry，1980)、组分(Ferry，1980；Doolittle，1951)和时间(物理陈化，Struik，1980)的关系的假设使得其具有在描述 $T\geqslant T_g$ 时的实验结果的广泛适应性。

· p. 595 ·

11.2.4.2 热力学理论

对玻璃转变采用热力学方法处理起源于将过冷液体在较低温度下的熵直接外推，观察到一个在温度 $T_k>0$K 时较晶体低的熵值(Kauzmann 佯谬)。因此，假设在 $T_2>T_k$ 时存在一相变，该相变实验通过无穷慢的冷却速率极限来实现。对于在实验上无法实现(DiMarzio，1981；Jackle，1986；Fredrickson，1988)的这个转变的性质仍没有达成共识。值得注意的是，对任何实验温度 $T_g>T_2$，Prihohine-Defay 之比：

$$\Pi=\frac{\Delta\kappa\Delta C_p}{VT_g\Delta\alpha^2} \tag{11-23}$$

都大于 1。公式(11-23)中，$\Delta\kappa$、$\Delta C_p$ 和 $\Delta\alpha$ 分别是在 $T_g$ 时的收缩系数、热容、热膨胀系数的变化。可以看到二级相变时 $\Pi=1$(Jackle，1986)。如果 $T_2$ 与 Cohen-Grest 理论的渗流转变相联系，我们进一步注意到可得到一级转变(1979)。

Gibbs 和 DiMarzio(1958；DiMarzio，1981)设计出一种格子模型，其中，模型链的位形熵 $S_c$ 可作为柔性部分和刚性部分的能量差和空胞分数的函数计算出来。在这个模型内，热力学数值可作为温度(在 $T_2$ 温度下，$S_c=0$)、压力和链长的函数加以描述。该模型也适用于共聚物和聚合物塑料体系(DiMarzio，1981)。动力学性质被 Adam 和 Gibbs 的理论模拟(1965；Jackle，1986)，该模型假定由过冷液体协同重排区域组成，在 $T_2$ 温度将长到无限尺寸。可以协同重新取向的区域分数正比于传输系数 $D$、$\eta^{-1}$ 和 $\tau^{-1}$。和 VFT 公式相似，方程(11-20)(Ferry，1980)变成：

$$D=D_\infty\exp\left[-\frac{A}{TS_c(T)}\right] \tag{11-24}$$

其中位形熵 $S_c$ 与在 $T_g$ 温度的 $C_p$ 跃迁有关，即

$$S_c=\int_{T_2}^{T}(\Delta C_p/T)\mathrm{d}T \tag{11-25}$$

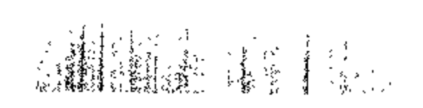
如果假定 $T_2=T_\infty$ 和 $\Delta C_p\propto T^{-1}$，则得到 VFT 方程(Angell，1988)。然而，恒定 $\Delta C_p$ 的假定也会产生对 $T$ 的依赖关系，这种关系在大多数实验的精确度内与 VFT 方程是不可区分的。尽管 Adam-Gibbs 方程在概念上与 VFT 方程是极不相同的，但是，如果将自由体积视作多少可以引发协同再排列的动力数量，物理学并不是那么不同。这意味着分子跳过一个与其自身尺寸相同的孔穴，此时 Cohen-Turnbull 理论的基本过程是假想的，实际上液体中不存在孔洞。我们也应提及 Ngai 等的耦合模型理论应用到 Adam-Gibbs 理论(Ngai 等，预印本)。这里，根据已经成功地应用到复合体系的多种弛豫类型的耦合方式(Nhai 等，1986)，在协同再排列区域之间引入动力学耦合理论。和预测指数型弛豫的 Adam-Gibbs 理论相比，可以得到一个伸展指数型弛豫函数：

· p. 596 ·

$$\Phi(T)=\exp[-(t/\tau^*)^\beta]$$

其中 $\tau^*$ 与 $\tau_0(T)$ 通过 $\tau^*=(\beta\tau_0)^{1/\beta}\cdot\omega_c^{-(1-1/\beta)}$ 相联系。时间 $\tau_0$ 描述了在单个协同重排区域内的弛豫，然而耦合紧密度和耦合单位的数量 $n$ 分别可以通过调整参数 $\omega_0$ 和 $\beta=1-n$ 来表征。





11.2.4.3 模式耦合理论

由液体动力学的处理产生了液体-玻璃转变的模式耦合理论。Leutheusser(1984),Bengtzelius、Götze 和 Sjölander(1984)提出了模式耦合假设,其内容是将非线性关系引入到密度相关函数的运动方程中,得出了具有与玻璃转变特征相似的奇异特性。所以,密度相关函数(方程(11-26))的 $q$ 模($q=(4\pi/\lambda)$,$\sin\Theta$ 是波矢)被假定遵从动力学方程(11-27),而该动力学方程通过一记忆项与模式耦合假设方程(11-28)相联系。

$$\Phi(q,t)=\int\langle\rho(0,0)\rho(r,t)\exp(iqr)\mathrm{d}r\rangle \tag{11-26}$$

$$[\frac{\partial^2}{\partial t^2}+\gamma(q)\frac{\partial}{\partial t}+\omega_0^2(q)]\Phi(q,t)+\int_0^t\mathrm{d}t'M(q,t-t')\frac{\partial}{\partial t'}\Phi(q,t')=0 \tag{11-27}$$

$$M(q,t)=\int\mathrm{d}q'V(q,q')\Phi(q,t)\Phi(q-q',t) \tag{11-28}$$

方程(11-28)把二次非线性关系引入到方程(11-27)中。对数字结果的讨论常涉及如下简单情况极限函数 $V(q,q')$ 被单个耦合常数 $\lambda$ 所取代(Bengtzelius 等,1984;Sjögren 和 Götze,1989)或者完全消除 $q$ 的影响(Leutheusser,1984)。在方程(11-27)中,$\gamma$ 是阻尼系数,$\omega_0$ 是振荡频率。在最简单的模型中讨论(Leutheusser,1984)获得的最有兴趣的结果是 $\Phi(q,t)$ 在耦合常数的特殊值 $\lambda_c$ 附近的特征性下降。由玻璃转变温度或描述宏观密度的 $[\rho_c-\rho]/\rho_c$,人们自然便将 $\varepsilon=(\lambda_c-\lambda)/\lambda_c$ 与间隔 $(T_c-T)/T_c$ 联系在一起。但它在 $\lambda_c$ 处的下降,并不伴随结构的显著变化,只描述纯粹的动态变化。下面是模式耦合理论一些最重要的推测:被 Sjögren 和 Götze(1989)称为非遍历性参数的长时间极限 $\Phi(q,t\to\infty)=f(q)$ 在 $\lambda_c$ 附近达到平稳状态,非遍历性参数可以从中子散射弹性峰的幅值上测量出 Dehye-Waller 因子和 Mossbauer-Lamb 因子。当 $T<T_c$ 时,$f(q)$ 有一个依赖于 $(T_c-T)$ 的二次方根;当 $T>T_c$ 时,$f(q)$ 与 $T$ 有弱的依赖关系

$$f(q)=f_q^c+\begin{cases}h_q\sqrt{\varepsilon}+O(T) & T<T_c\\ O(T) & T>T_c\end{cases} \tag{11-29}$$

$$\varepsilon=|(T_c-T)/T_c| \tag{11-30}$$

在非常快的 $\beta$ 过程中,发现 $\Phi(q,t)$ 有余项

$$\Phi(q,t)=f_q^c+Ah_qt^{-a}\qquad(0<a<1/2) \tag{11-31}$$

式中 $t$ 的区域为:

$$\omega_0(q)^{-1}<t<\omega_\varepsilon^{-1}\propto\varepsilon^{a/2} \tag{11-32}$$

在慢的 $\alpha$ 过程中,也发现 $\Phi(q,t)$ 有余项

$$\Phi(q,t)=f_q^c-h_q(\omega'_\varepsilon t)^b\qquad(0<b<1) \tag{11-33}$$

式中 $t$ 的区域为

$$\omega_\varepsilon^{-1}<t<\omega_\varepsilon'^{-1}\propto(\omega_c\varepsilon)^{b/2} \tag{11-34}$$

• p. 597 •

$A$,$a$,$b$,$\omega_\varepsilon$ 和 $\omega'_\varepsilon$ 是可以通过方程(11-27)的数值解确定的参数。很久以前(von Schweidler,1907)提出了适应于 $\alpha$ 过程并与时间相关的指数定律(方程(11-33)),后常引述为 von Schweidler 定律(Götze,1990),它是与展开指数($\exp[-(t/\tau)^\beta]=1-(t/\tau)^\beta+\cdots$)(见 11.2.4.2 节)的短时极限相符的,应用在许多实验中。在图 11-4 中,Götze 和 Sjögreen

(1989)为模型计算给出了密度相关函数，其中玻璃转变是按 A,B,C…顺序实现的，图中还给出了快 $\beta$ 过程的标度定律(曲线 a)和 Von Schwedle 定律(曲线 b)。

也可以预测出剪切黏度的标度定律

$$\eta \propto \varepsilon^{-\gamma}\left(\gamma = \frac{a+b}{2}\right) \qquad (11\text{-}35)$$

标度预测(从方程(11-29)到方程(11-35))已经引发了许多实验测试，特别是中子散射技术，这将在 11.3.1.2 节中作进一步的讨论。模式耦合假设已经被引入到流体力学方程中并且引起非线性，但这种非线性并没有导致尖锐的玻璃转变而是得到相当宽的转变区域(Das，1987)。

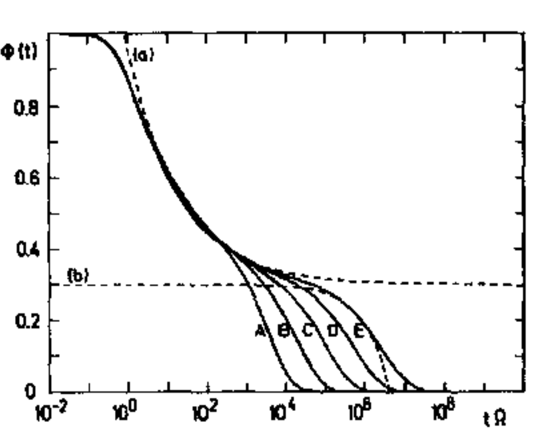



图 11-4 由模式耦合理论给出的二阶相关函数。虚线 a 表示一个渐进函数 $f+A/t^{a}$，虚线 b 为另一个渐进函数 $f-B(t/\tau)^{b}$(Götze 和 Spögreen，1989)

11.2.4.4 能级

在晶态固体中，转动和平移运动通常用几个意义明确的过程来表征，并且指数相关函数和相关时间函数都遵循 Arrhenius 温度关系。很明显，玻璃的非晶态结构是与能垒的无序分布相关的，这些能垒导致相当复杂的动力学行为。在多数非晶态固体的动力学处理中，可以假定或从特定的模型假设中获得高斯能垒的分布(Wanger，1913；Tweer 等，1971；Grünewaid 等，1984；Bässler，1987；Richer 和 Bässler，1990；Phillips，1987；Sethna 和 Chow，1985；Movaghar 等，1986；Schirmacher 和 Wagener，1989)有关。相关时间的对数高斯分布(Wanger，1913)这个老的提法意味着活化能 $\varepsilon$ 的高斯分布，如果假定

$$\tau = \tau_{\infty}\exp(\varepsilon/k_{B}T) \qquad (11\text{-}36)$$

则可得到

$$G(\varepsilon)d\varepsilon = g(\ln\tau)(d\ln\tau/d\varepsilon)d\varepsilon = (2\pi\sigma_{\varepsilon}^{2})^{-1}\exp[-(\varepsilon-\varepsilon_{0})^{2}/2\sigma_{\varepsilon}^{2}]d\varepsilon \qquad (11\text{-}37)$$

该方程可以由方程

$$g(\ln\tau) = (2\pi\sigma_{\tau}^{2})^{-1}\exp\{-[\ln\tau/\tau_{0}]^{2}/2\sigma_{\tau}^{2}\} \qquad (11\text{-}38)$$

导出。其中各宽度通过

$$\sigma_{\tau} = \sigma_{\varepsilon}/k_{B}T \qquad (11\text{-}39)$$

• p. 598 •

联系在一起。$\varepsilon$ 分布的平均能量 $\varepsilon_0$ 由方程(11-36)与 $\tau_0$ 相关(Tweer 等，1971)，但 $\varepsilon_0$ 不同于活化能 $\varepsilon_A$，$\varepsilon_A$ 是与平均相关时间 $\langle\tau\rangle$ 有关的。从方程(11-36)到方程(11-39)可得到平均相关时间 $\langle\tau\rangle$ 和 $\varepsilon_A$

$$\langle\tau\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty}\tau g(\ln\tau)d\ln\tau = \tau_{\infty}\exp(\varepsilon_{A}/k_{B}T) \qquad (11\text{-}40)$$

$$\varepsilon_{A} = \varepsilon_{0} + \sigma_{\varepsilon}^{2}/2k_{B}T \qquad (11\text{-}41)$$

由方程(11 41)可以得出宏观迁移系数与温度有关，在低温($2k_{B}T\varepsilon_{0} \ll \sigma_{\varepsilon}^{2}$)条件下服从 $T^2$ 定律(Grünewald 等，1984)：

$$D \propto \langle \tau \rangle^{-1} = \tau_{\infty} \exp(-T_0^2/T^2) \tag{11-42}$$

$$T_0 = \sigma_\varepsilon / \sqrt{2}\, k_B \tag{11-43}$$

$T^2$ 定律也被假定适用于剪切黏度，在某些过冷液体中，在温度高于 $T_g$ 的一定范围内是符合的(Bassler，1987)。在 $T_g$ 温度以下，通过在方程(11-41)中设 $T=T_g$，而假定 $\varepsilon_A$ 为定值，可以导出剪切黏度与温度关系的 Arrhenius 行为(Richert 和 Bässler，1990)。

在非常低的温度下，可以不考虑超过方程(11-37)分布势垒的受激跳跃。然而，低能带尾应该含有孤立并有足够的势垒以便产生隧道效应的双壁势井，这样能级概念就与应用于非晶态固体低温反常现象的二能级系统(TLS)理论所提供的描述密切相关(Phillips，1987)。对于取向玻璃 $KBr_{(1-x)}(CN)_x$，这种描述已经被介电弛豫实验定量证实，其中一个具有高斯势垒高度分布的 $\beta$ 过程与(CN)基团的 180°跳跃相联系。模型计算得出有 0.35%的(CN)基团能穿过低能势垒，因而也解释了在 $T<1K$ 时热容反常现象(Sethna 等，1985)。

在能级中，越过势垒的受激跳跃概念只是在处理普通非晶态固体中电荷和激子迁移的一个方面(Grünewald 等，1984；Movaghar 等，1986；Klinger，1988)。首先，假定存在于无序分布位置的一组量子态，然后用依赖于位置间距离 $r_{ij}$和能量差 $\varepsilon_j-\varepsilon_i$ 的跳跃率 $W_{ji}$(注意：通常 $W_{ij} \neq W_{ji}$)来解方程。这些从定态量子态出发并为了解释离域化而引入动态耦合的模型应当与声子模型不同，声子模型中非谐性或与缺陷的互相作用会导致局域化，原因在于声子只有较短的寿命(Buchenau，1989)。

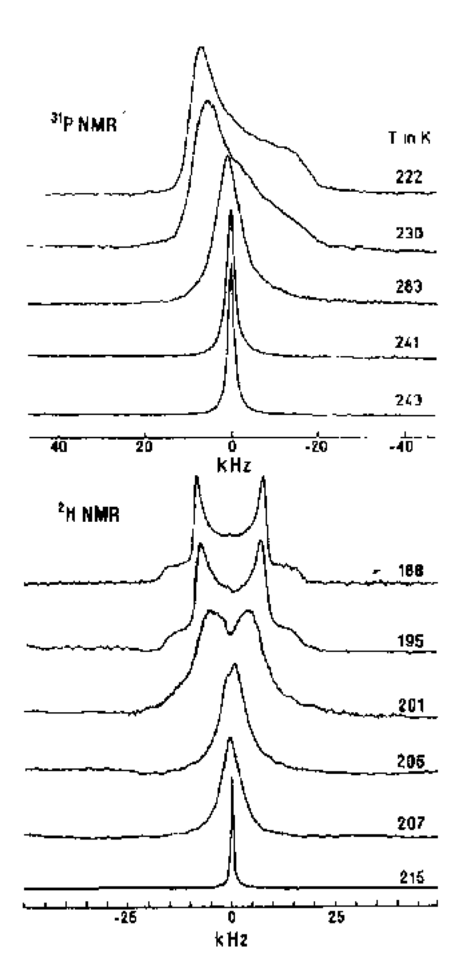



图 11-5　在过冷区域内的 NMR 线形：磷酸三甲酚(上图)；在邻苯二甲酸二正丁酯中 2.9%的 HMB-$d_{18}$(下图)

## 11.3　范例和近期应用

下面讨论的例子包括适用于过冷液体的不同实验技术，这些过冷液体可以是非缔合的简单有机液体(见 11.3.1 节)、聚合物液体，特别地，也可以是熔融的聚苯乙烯(见 11.3.2 节)。在第 11.3.3 节中，将报道玻璃态的弛豫研究(在玻璃转变温度 $T_g$ 以下)。这里着重讨论实验得出的不同现象。

### 11.3.1　简单液体

#### 11.3.1.1　α过程

过冷液体重新取向的相关时间通过 NMR 时间窗口($10^{-5}>\tau>10^{-7}$s)时 NMR 线形发生急剧变化，示于图 11-5。通过$^{31}$P NMR(Rössler，1989)测定了磷酸三甲酚；而溶解在邻苯二甲酸二正丁酯(PDB)中 2.9%氘化的六甲基苯(HMB)则是通过

$^2$H NMR(Börner 和 Rössler,将发表)测定的。低温下,磷酸三甲酚有典型的化学位移谱,然而在较高温下,NMR 谱变为细窄的单线。也发现在 PDB 中的 HBM 谱有类似的现象;但在低温下发现了与具有自旋 $I=1$ 的核的二次跳跃相对应的特征 Pake 谱线。

· p. 599 ·

当温度高于上述线形变化的温度时,通过 $T_1$ 和 $T_2$ 的测量可以获得有关动力学方面的信息。但在较低温度下,可能主要应用与测量 $T_1$ 相关的三脉冲技术。对于邻-联三苯系统(Dries 等,1988),$^2$H 自旋-晶格弛豫时间($T_1$)和自旋-自旋弛豫时间($T_2$)与温度倒数的关系示于图 11-6,$T_1$ 通过一非对称的极小值,$T_2$ 则连续下降。在低于 $T_1$ 极小值的温度下,$T_1$ 数据表现为一肩形凸出形状;在更低的温度下(即低于 $T_g$),会出现另一个与温度关系不大的弛豫过程,表明在玻璃态中几乎所有分子呈现刚性状态。

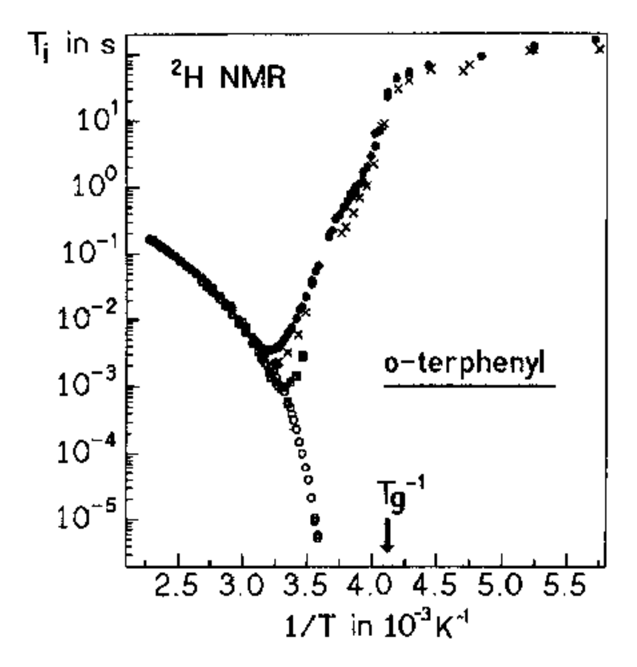



图 11-6 邻-联三苯的$^2$H NMR 自旋-晶格弛豫时间($T_1$)和自旋-自旋弛豫时间($T_2$);2π 15MHz 下的 $T_1$(田);2π 33MHz 下的 $T_1$(×);2π 55MHZ 下的 $T_1$(●)和 $T_2$(○)

为从 $T_1$ 和 $T_2$ 数据得出相关时间,可通过 Cole-Davidson(CD)分布函数大约估计光谱密度。由 CD 分布函数可以导出:

· p. 600 ·

$$J(\omega) = \sin(\beta_{CD}\arctan(\omega\tau_0)\omega^{-1}(1+\omega^2\tau_0^2)^{-\beta_{CD}/2} \tag{11-44}$$
$$J(0) = \langle\tau\rangle = \beta_{CD}\tau_0$$

式中 $\tau_0$ 表示 CD 分布的截止时间,分布参数 $\beta_{CD}$是惟一的自由拟合参数,因为在式(11-8)中,耦合常数 C 是通过低温粉末谱的宽度测定的。邻-联三苯平均相关时间$\langle\tau\rangle$描绘在图 11-7 中。当平均相关时间小于 $10^{-6}$s 时,从 $T_1$ 和 $T_2$ 得到相同的相关时间,并发现与温度无关的宽度常数 $\beta_{CD}=0.5$。如果应用 Lindsey 和 Patterson(1980)在两个分布函数的数值比较中得到的下列关系:

$$\beta_{kww} = 0.97\beta_{CD} + 0.144, \qquad (0.2 \leqslant \beta_{CD} \leqslant 0.6) \tag{11-45}$$

则 $\beta_{CD}=0.5$ 相应于 Kohlrausch-WilliaMs-Watts(KWW)分布的 $\beta=0.63$。当$\langle\tau\rangle>10^{-7}$s 时,不能对 $T_2$ 进行直接的分析(Dries 等,1988),并且从 $T_1$ 而得的相关时间远低于 $\alpha$ 过程

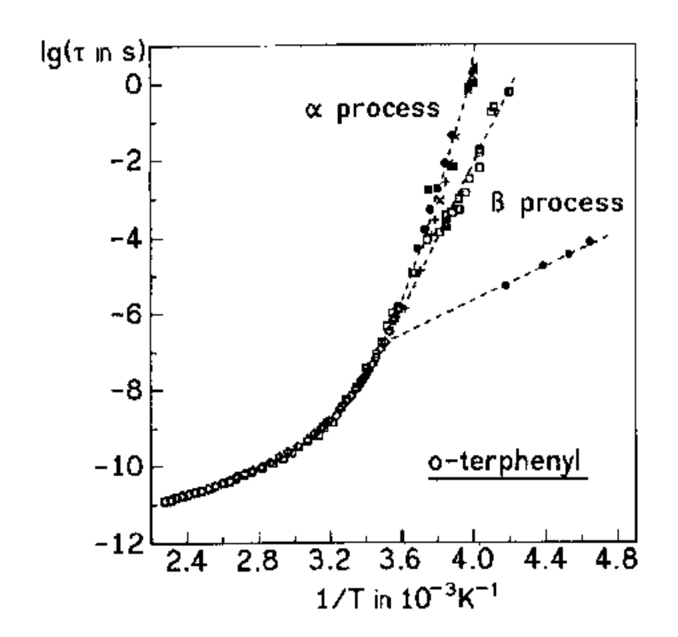



图 11-7 从 $T_1$(□)和 $T_2$(◇)获得邻-联三苯的相关时间，自旋取向($^2$H NMR)(■)，介电弛豫(+)，动态 Kerr 效应(×)(Beevers 等,1976)，光散射(⊗)(Fytas 等,1981)和介电弛豫 $\beta$ 过程(●)(Johari 和 Goldstein,1970)，虚线为观察方便而划

在其它实验中所得到的值，这意味着存在 $\beta$ 过程的影响，在 13.1.2 中将作进一步的讨论。

分析自旋排列参数可得到 $\alpha$ 过程的正确相关时间，此外还可以提供有关温度接近于 $T_g$ 时某种慢的分子重新取向类型的相关信息，虽然通过方程(11-15)对自旋-排列结果进行分析是相当复杂的(Dries 等,1988;Erratum,1989;Diehl 等,1990)，但仅由小角度间隔旋转扩散过程决定的重新取向可以被肯定地排除，而大跳跃角的某些分布则是与实验结果相符的。

对于磷酸三甲酚，较容易满足 $\omega_{cs}\tau_1 \ll 1$ 的条件，因为通过化学位移各向异性决定的粉末谱的宽度较小。所以在时间范畴内，通过分析方程(11-6)，可以直接得到转动相关函

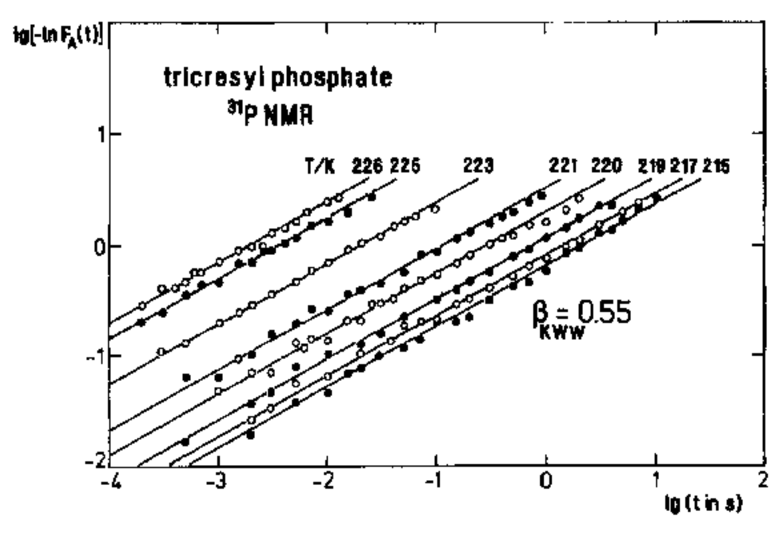



图 11-8 磷酸三甲酚的$^{31}$P 受激回波衰变，表明伸展的指数标度定律行为

数(Rössler，1989，1990a)。在图 11-8 中，以一种适合证明伸展指数行为的表达方式给出了衰变曲线，可以得到与温度无关的直线斜率 $\beta_{KWW}$。这些结果较好地证实了相关函数的标度特征：时间标度的移动导出了适用于所有温度的标准图形。从这些衰变曲线可以定义一个平均相关时间 $\langle\tau\rangle=\tau_{KWW}\Gamma(1/\beta_{KWW})/\beta_{KWW}$(式中 $\Gamma$ 表示 $\gamma$ 函数)(Lindsay 和 Patterson，1980)。图 11-9 给出了相关时间以及通过 CD 分析所得的相关时间。现在，由 NMR 方法得出的相关时间有十个数量级的幅度。从受激回波和 $T_1$，$T_2$ 分析得到的对应指数 $\beta_{KWW}$分别为 0.55 和 0.60。为了比较，图 11-9 中包括了甲苯-$d_3$ 和甲苯-$d_5$ 的相关时间，这些相关时间仅是从 $T_1$ 和 $T_2$ 中推导出来的(Rössler 和 Sillescu，1984)。

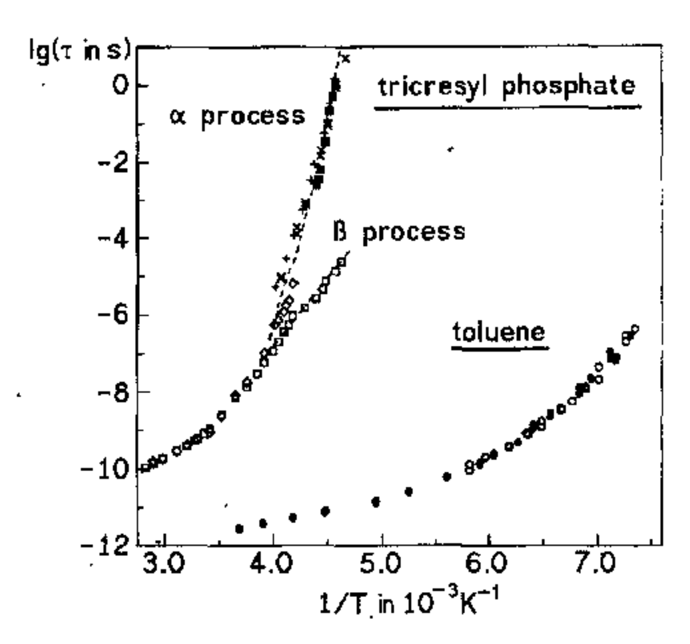



图 11-9 从 $T_1$(□)和 $T_2$(◇)，在 $2\pi$ 121MHz 下的受激回波(■)，介电弛豫(+)和动态 Kerr 效应(×)(Beevers et al，1976)获得的磷酸三甲酚的相关时间。虚线：为观察方便而划。从 $T_1$ 和 $T_2$ 获得甲苯在 $2\pi$55MHz 下的相关时间：甲苯-$d_3$(○)，甲苯-$d_5$(●)

• p. 601 •

通过介电弛豫(Joharic 和 Goldstein，1970；Beeveers 等，1977)、动态 Keer 效应(Beeveers 等，1977)和光子相关光谱(Fytas 等，1981)研究了邻-联三苯和磷酸三甲酚。从介电损耗最大值直接获得相关时间，$X''_D(\omega)$被作为温度的函数加以分析，最大频率 $f_m$ 通过 $\tau=1/(2\pi f_m)$与相关时间联系起来。在光子相关光谱情况下，通过 KWW 函数可以拟合得到退偏振散射的相关函数，KWW 函数显示指数 $\beta_{KWW}$对温度依赖关系较小。偏振光散射的相关函数中也有相似的行为。通过相关函数的积分可以定义平均相关时间。对非指数 Kerr 效应上升和衰变函数也进行了相似的分析，这里 $\beta_{KWW}$指数对温度也有一定的依赖关系。图 11-7 和 11-9 给出了从上述方法中获得的相关时间。定性地看，不同的相关时间显示相同的非 Arrhenius 温度依赖关系。然而，也发现了不同数据的离散性，特别是对邻-联三苯，从其介电和动态 Kerr 效应得到的相关时间比从光散射得到的相关时间系统性地短。在磷酸三甲酚中，发现与不同的中间温度对应的 NMR 相关时间和 Kerr 效应相关时间都不相同。在过冷液体区域内，比较不同方法得到的相关时间时，相关时间较高的温度指数可能会导致实验误差的增加。

• p. 602 •

总之，用 KWW 函数可以描述重新取向的相关函数，至少对相关时间大于 $10^{-9}$s 的情况是合适的，同时它也清楚地显示了标度定律的特征。当 $\tau<10^{-9}$时，$T_1=T_2$，并且弛豫数据对相关函数的非指数特征并不敏感，所以，NMR 技术不能检测流体区域中与德拜弛豫的可能交叉(Grimditch 和 Torrel,1989)。表 11-2 中列出了由不同系统得到的 $\beta_{KWW}$值。在支持转动跳跃过程上，由介电弛豫和其它弛豫方法获得的第一项和第二项 Legendre 多项式的相关时间是相似的，这是 Beebers 等所强调的(1977)。

**表 11-2 通过不同弛豫方法获得的 $\beta_{KWW}$**

| | NMR | Kerr 效应 | 介电 | 光散射 |
|---|---|---|---|---|
| 邻-联三苯 | 0.63 | 0.56—0.71 | 0.67—0.69 | 0.54—0.61 |
| 磷酸三甲酚 | 0.55—0.60 | 0.70—0.88 | 0.73—0.77 | — |

除了黏度和相关时间外，平移扩散系数 $D$ 是另一个传输系数，它揭示液体动力学的相关信息。然而，在过冷区中，利用大多数标准的方法一般测不到较慢的扩散。近来，利用全息光栅技术(受激 Rayleigh 散射见 11.2.3.3 节)可以获得有机液体中染料分子的扩散系数(Eichler 等，1986；Sillescu 和 Ehlich，1990)。在大约 0.1%的低浓度下可以研究染料分子的扩散过程。图 11-10 中给出了噻吩，靛蓝衍生物，即 2,2-二(4,4-二甲基塞喃-)(TTI)，分别溶解在 1,3,5-三-$\alpha$-萘基苯，邻-联三苯和 1.1-(4-甲氧苯基)环己烷(BMC)中的实验结果。为了比较，也给出了邻-联三苯的倒数黏度和自扩散数据(Laughlin 和 Uhmanm，1972；Mccall 等，1969)。

• p. 603 •

再来观察典型的非 Arrhenius 行为。显然，当温度接近于 $T_g$ 时，实验的 $D$ 值倾向于具

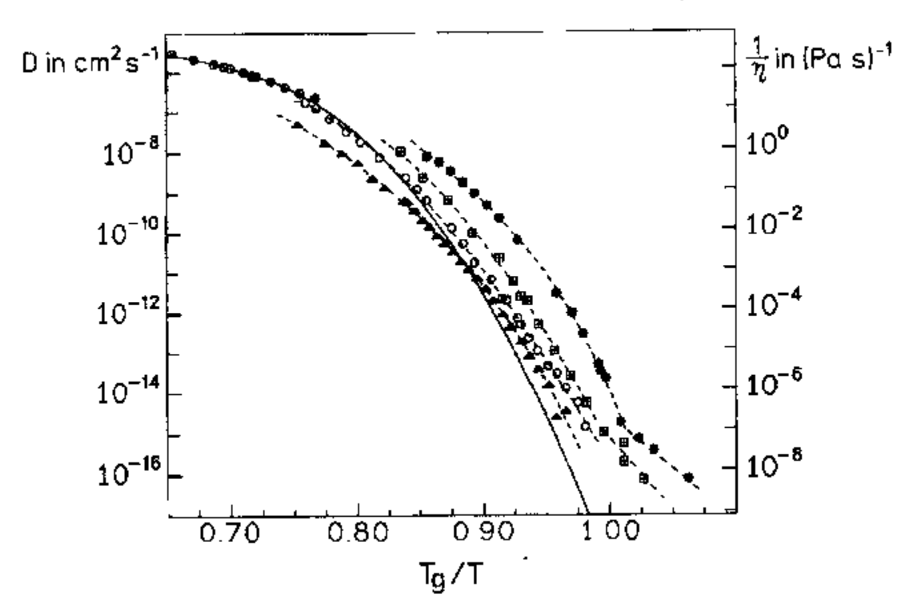



图 11-10 示踪扩散数据(Ehlich 和 Sillescu，1990；Lohfink 等，1991)和自扩散数据(McCall 等，1969)的约化 Arrhenius 图。邻-联三苯的示踪扩散(○)和自扩散(⊗)(Mc Call 等，1969)；1,3,5-三 $\alpha$ 萘基苯的示踪扩散(田)，BMC 的示踪扩散(▲)；聚苯乙烯的示踪扩散(□)；邻-联三苯的倒数黏度(实线)(Laughline 和 UhlMann，1972)。虚线：为观察方便而画

有较低表观活化能的 Arrhenius 行为，这时达到玻璃状态。然而相对于过冷液体来说，系统处于一种不稳定状态，但动力学上是受阻的。基质回火导致 $D$ 的进一步下降。比较图 11-10 中的大分子量和小分子量基体，发现在 $T_g$ 附近聚合物中探针扩散以高扩散系数为特征，但它们有相同的斜率。这种情况与黏度行为相反，在 $T_g$ 附近，聚合物的黏度在 Arrhenius 图中有较小的斜率（如图 11-2）。如果比较扩散系数和基质黏度 $\eta$ 与温度的关系，可以发现有一定的去耦合度（如图 11-10）。VFT 方程以如下的形式应用：

$$D(T) = D_0\exp(-\xi B/(T - T_\infty)) \tag{11-46}$$

参数 $B$ 和 $T_\infty$ 与假定相应 VFT 方程中 $\xi=1$ 时的基质黏度数据分析所得到的参数是相同的。为了解释 $D$ 和 $\eta$ 的动态去耦合，在聚合物液体的自由体积处理中引入了与温度无关的耦合参数 $\xi$（Fujita，1971；Vrentas 等，1985），发现 $\xi$ 的典型区域为 0.8～0.9（Ehlich 和 Sillescu，1990），除非基质内部运动造成进一步的去耦合作用。方程（11-46）说明：$D$ 和 $\eta$ 的关系为 $D\propto\eta^{-\xi}$，除非 $\xi=1$，它将随经典的 Stokes-Einstein 关系而变化。平动扩散的爱因斯坦关系和转动扩散相应的德拜方程可表示为

$$\begin{aligned} D &= k_B T/(\eta f) \\ \tau &= v\eta/(k_B T) \end{aligned} \tag{11-47}$$

其中，$f$ 与溶解在黏度为 $\eta$ 液体中的分子尺寸，和分子的体积成正比。在流体区域中，这两个方程很好地成立。所以，当温度下降时，可发现从 $\xi=1$ 到 $\xi<1$ 的交叉区。特别地，下列关系被核实（Rössler，1990c）：

• p. 604 •

$$\tau/\eta \propto 1/T \qquad \text{流体系统} \tag{11-48a}$$

$$\frac{\partial(\tau/\eta)}{\partial(1/T)} > 0$$

$$\tau/\eta \propto \eta^{-(1-\xi)} \qquad \text{粘滞系统} \tag{11-48b}$$

$$\frac{\partial(\tau/\eta)}{\partial(1/T)} < 0$$

如果我们假定 $\tau=\tau_{trans}\propto 1/D$，相似的关系式适用于平动扩散。在图 11-11 中，1，3，5-三-$\alpha$-萘基苯（Fujara，1990）和邻-联三苯的重新取向相关时间被用来描述 $\tau/\eta$ 随约化温度 $T_g/T$ 的变化，重新取向相关时间分别从 $T_1$ 和 $T_2$ 以及偏光散射给出（Ma 等，1988）。此外，由染料分子的 TTI 受迫瑞利散射和自扩散数据得到的 $1/(D\eta)$ 也包括在图 11-11 中。事实上，虽然数据中出现了一些离散，但在温度系数上的交叉区仍然可以清楚地分辨出来。尽管在高温下发现了与流体动力学方程相符的正温度系数，但在低温下则显示出负温度系数。

相当长时间以来，众所周知，在过冷离子性液体的研究中发现了来自电导率的相关时间和其它相关时间的去耦合（Moynihan 等，1971；Angell，1990），并在 $T_g$ 附近发现有较高的电导率。这种现象与在过冷有机液体中发现的去耦合可能有相同起因。对 $x\mathrm{KNO_3}(1-x)\mathrm{Ca(NO_3)_2}$ 体系，Rhodes 等给出了相应的 $\tau/\eta$ 比率（Rhodes 等，1966；Angell 等，1969；Bose 等，1970；Howell 等，1974），如图 11-13 所示。在可比的约化温度下，再次发现了交叉区，其去耦合程度高得多。在最高温度下，Stokes-Einstein 关系甚至不适用，所以交叉区就不太明显。

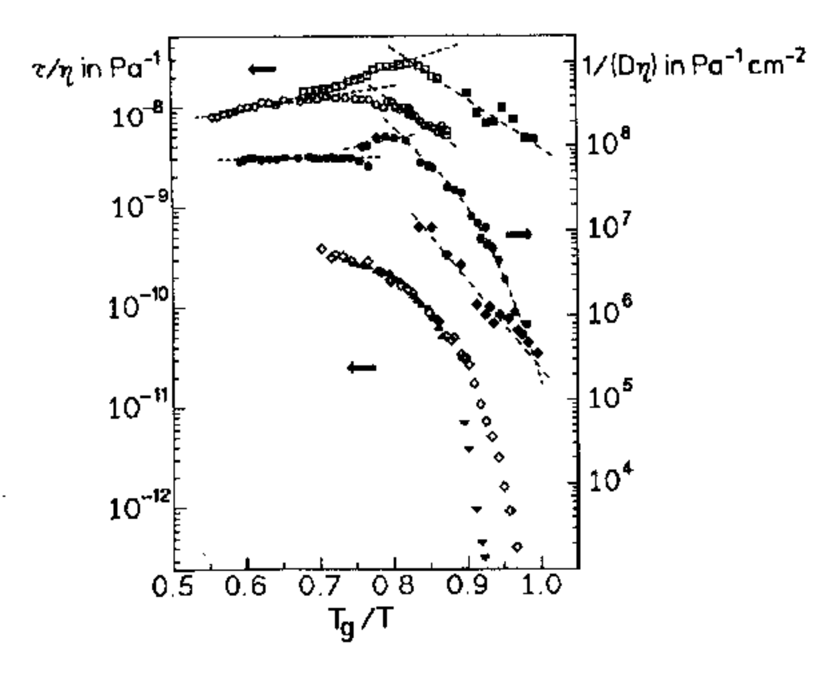



图 11-11 Stokes-Einstein 关系(见方程(11-48))的检验,$T_1$(□),光散射(■)(Ma 等,1988)和 1,3,5-三-α-萘基苯的示踪扩散(◆);邻-联三苯的示踪扩散(●)和自扩散(○)(McCall et al,1969);0.4 $KNO_3$ 0.6 $Ca(NO_3)_2$(Howell 等,1974;Bose 等,1970)的电导率(◇);0.38 $KNO_3$ 0.62 $Ca(NO_3)_2$ 的电导率(▲)(Angell 等,1969)和介电弛豫(▼)(Rhodes 等,1966);虚线:为观察方便而划

总之,已有一些迹象表明:在 $T_m$ 和 $T_g$ 之间的某些温度,Stokes-Einstein 关系不适用,即扩散机制发生了变化。从模式耦合理论的预测观点来看,这种交叉区可能与在温度 $T_c$ 时动态相变的迹象有关。当 $T>T_c$ 时,由不同方法以及平动扩散系数获得的相关时间显示出与黏度相似的依赖关系,而当 $T<T_c$ 时,发现有某种程度的去耦合,在不同的系统中去耦合也不同(Rössler,1990c)。

· p. 605 ·

11.3.1.2 β 过程

在低温区域,由测量 $T_1$ 所获得的相关时间始终如一地比 α 过程的相关时间短,这在图 11-7 和图 11-9 中可以清楚地看出来。所讨论的简单液体中惟一附加过程实际上就是已报道过的 β 过程(Mc-Grum 等,1967;Johari 和 Goldstein,1970,1971;Williams 和 Watts,1971),如由介电弛豫而引起。在高频处,可以观察到 $X''_D(\omega)$ 的一个额外低极小值。图11-7 还给出了与邻-联三苯对应的介电弛豫时间。很明显,表观活化能是不同的。但是,用外推法获得的高温数据表明:β 过程的弛豫时间与相同温度下 α 过程的弛豫时间在同一温度相交,相关时间大约为 $10^{-7}$s 量级,约化温度为 $T_1/T \cong 0.85$。可以相信 CD 分布不适合用来分析 β 过程占主导地位温度下的 $T_1$ 数据。不同的分析得到不同的平均相关时间,它们与从介电弛豫得到的相关时间较接近。另一方面,介电损耗的极大值很宽,由此导出宽的相关时间分布。对这种复杂过程,不同方法会导出不同的平均相关时间。尽管如此,在过冷液体中还出现一个二阶相关函数,它们至少在介电弛豫和 NMR 实验中会出现。因为 β

过程不改变 NMR 的线形，所以它与慢的低幅摆动有关。值得强调的是，$\beta$ 过程并不总是与高温端 $\alpha$ 过程有相同的温度依赖关系。至少对于简单的有机液体，过冷液体区域内的 $\alpha$ 和 $\beta$ 过程会相互重叠，两过程的分开点接近于温度 $T_c$，$T_c$ 是根据黏度数据的指数定律分析和 Stokes-Einstein 方程不适用时给出的(见图 11-2 和 11-11)。所以，它可能与预料的少量动态相变相有关。但是，由模式耦合理论预测的交叉区是一个较快的过程。在讨论这些不同点之前，我们将报道近年来的研究结果，它们可以证明模式耦合理论的预测。

存在一个高于 $T_g$ 的临界温度的第一个迹象已经由中子散射实验所报道，还观察到了由弹性散射(见 11.2.4.3 节)决定的德拜-瓦伦因子 $f$ 的反常现象。在一个窄的温度区域内，$f_g$ 明显下降。在温度低于 $T_g$ 时，一个附加的软化过程就已出现，当温度升高时，其幅度也随之加强。这不是由 $\alpha$ 弛豫过程引起的，而是由某种非常快速的过程引起。在模式耦合理论框架内，像这种过程会产生密度-密度相关函数的相关损失，使 $\alpha$ 过程的平顶 $f_g$ 移动到较低值。因为与传统的 $\beta$ 过程有某种程度的相似，所以它也被叫做 $\beta$ 过程。

• p. 606 •

在图 11-12 中给出了作为温度函数的德拜-瓦伦因子的常用对数(Bartsch 等，1989)，拟合是由理论预测得到的。对于德拜-瓦伦因子的额外下降，理论推导可得(见11.2.4.3 节)：

$$
\begin{aligned}
f_q &= f_q^c + h_q(1 - T/T_c)^{0.5} + O(T) \qquad & T < T_c \\
&= f_q + O(T) & T > T_c
\end{aligned}
\tag{11-49}
$$

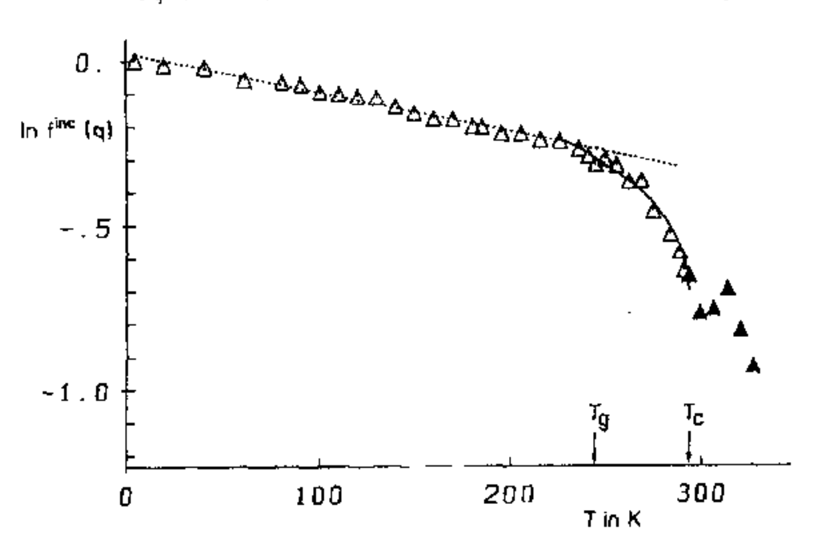



图 11-12　由邻-联三苯在 $q=1.39$Å$^{-1}$时的中子散射测定的德拜-瓦勒因子 $f^{inc}(q)$

实三角形的解积请见正文(Bartsch 等，1989)

因此可以预料，在温度 $T_c$ 处会出现 $f_g$ 的间断点，而当 $T \ll T_c$ 时，可以观察到固体的典型特征，即 $\ln f_q \propto -T$。在温度高于 $T_c$ 时，可以用二阶函数分析准弹性中子散射，其中，长时间特征归属于 $\alpha$ 过程，还可以分离出一个短时间部分($t \leqslant 10^{-11}$s)，在图 11-12 中以实三角形表示，但看不见传统 $\beta$ 过程的任何迹象。很明显，在 $T > T_c$ 时，它和 $\alpha$ 过程重叠在一起了。在氘化的邻-联三苯(Petry 等，1991)相干中子散射中，可以观察到 $T_c$ 处 $f_q$ 的间断点，同时这些间断点在 0.6 $KNO_3$ 0.4 $Ca(NO_3)_2$(Mezei，1989)过冷液体和聚丁二烯(Frick

和 Richter,1989)中子散射所得结果中也可以找到。从中子散射、黏度的指数定律拟合和 Stocks-Einstein 关系的失效中获得的 $T_c$ 值吻合误差在几度范围内,这是相当了不起的,如图 11-11 和 11-12 所示。

目前的模式耦合理论仅仅是部分地解释了动力学,并未对 $T_c$ 以下的 $\alpha$ 过程的动力学进行任何预测。特别是在 $T_c$ 观察不到黏度的奇异点,数据中仅有最高曲率出现。假定活化跳跃过程控制 $T_c$ 以下的慢动力学过程,将会使理论的理想化形式预测的动态相转变过程变模糊。然而,在真实的过冷液体中,这种动态相转变的迹象应该存在。从实验来判断,$T_c$ 远处于 $T_g$ 之上。

通过中子散射实验观察到的快 $\beta$ 过程是否与通过 NMR 和介电弛豫报道的慢 $\beta$ 过程相关,这问题被提了出来。初看起来,相应的时间标度完全不同,对于快 $\beta$ 过程,典型的时间在 $10^{-13}\sim10^{-11}$s 量级。可是对于相同的温度,NMR 和介电弛豫相关时间在$10^{-2}\sim10^{-7}$s 之间。有迹象表明(Rössler 和 Schuauss,1990),快 $\beta$ 过程和慢 $\beta$ 过程有相同的起因,并能在模式耦合理论的框架内得到解释。应该注意到:用来解释 $T<T_c$(图 11-11)时有限剪切黏度的活化跳跃是与 $\beta$ 过程相关的(Götze 和 Sjögren1987;Sjögren,1990)。最后我们要提到的是,快过程可能与低频声子的软化有关,如 Buchenau(1989)所讨论的那样。

• p. 607 •

### 11.3.2 聚合物液体

在 11.2.2 节中,已经讨论了聚合物液体在玻璃转变温度之上的动力学行为。我们注意到,在无机网络玻璃(窗玻璃)和过冷 van der Waals 液体(图 11-2)之间的连接链上有聚合物玻璃形成体存在。也确实存在着低黏度下的 Arrhenius 行为向接近于 $T_g$ 时的 VFT 行为的转变。在聚丁二烯的中子散射实验中(Frick 和 Richter,1989),已经判明了特征温度 $T_c$,但比邻-联三苯(Bartsch 等,1989)中的转变弱。由于密堆链的自由盘绕形状的调整结果,链的交连度会导致较大的密度(自由体积)波动,所以与处在单体玻璃中相比,处在聚合物玻璃中的低分子量添加物的运动较少耦合到基质运动中去,如图 11-10 中探针分子的平移扩散。通过$^2$H NMR 研究了添加到聚苯乙烯(PS)中的氘化甲苯的转动运动(Rössler,1987),发现其转动相关时间比 PS 链段运动相关时间要短得多,也说明有来自 $\alpha$ 过程的去耦合作用。

11.2.3.5 节中描述的各种 NMR 技术已经广泛应用在链氘化的 PS-$d_3$ 和苯基氘化的 PS-$d_5$ 的链段运动研究中(Lindner 等,1981;Rössler 等,1985;Wefing 等,1988;Kaufmann 等,1990;Pschorn 等,1990)。研究结果可总结如下:当温度高于 $T_g$ 时,从氘化的 1D-和 2D-光谱的形状中可以清楚地分辨出链的小角度分步重新取向,并能用考虑相关时间分布的转动扩散模型来拟合。正像 PS-$d_3$ 链的 C—$^2$H 重新取向所显示的那样,分布的宽度从 $T>T_g+50$K 时的十几增加到约高于 $T_g$ 几 K 时的五十几,这与从探测较大体积元素起伏特性的其它弛豫技术得到的结果是不相同的(Patterson,1983)。不过,和机械弛豫一样,由 $^2$H NMR 测定的平均转动相关时间是与温度有关的,如图 11-13 所示。其中 NMR 结果用 WLF 方程拟合,WLF 方程中的参数与研究粘弹性行为所用的参数几乎相同。这样,局部链的动力学一定与 $\alpha$ 过程的集体动力学密切相关。十分明显,小角分步重排在 PS 中占主导地位,而在邻-联三苯过冷液体中观察到了大角度转动跳跃。虽然我们不能排除在PS 段

图 11-13　在链氘化的聚苯乙烯中 C—$^2$H 链重新取向的平均转动相关时间 $\tau_c$，它是由 2D-谱(◇)，固体回波谱(○)，宽线谱(□)和自旋-晶格弛豫时间(△，▲)决定的。($C_{1g}=15.9$，$C_{2g}=49.9$，见方程(11-21)和 Pschorn 等，1991)

中发生额外的罕见旋转跳跃，但应该肯定地说，不同的玻璃形成体中的运动在局域尺度上是不相同的。

• p. 608 •

由于对 Larmor 频率最敏感的 $T_1$ 测量的时间窗口较快，从 $T_1$ 数据中获得的相关时间与 $\beta$ 过程有关，这一结果与我们在邻-联三苯中获得的结果相似(比较图 11-7 和 11-13)。应该注意的是：$T_1$ 几乎不能提供分子运动类型的信息。可以预料，从高温区降到 $T_g$ 时，$\beta$ 过程的振幅将降低。在通常对 $T_1$ 数据的分析中，没有恰当考虑这一点，这意味着在图11-7 和图 11-13 中给出的 $\beta$ 过程相关时间可能有大的误差。

### 11.3.3　玻璃态

简单有机系统的玻璃态的特征是不存在大尺度上的运动。因为结构迟滞，类液体短程有序被冻结下来。随温度的下降 $\beta$ 过程的介电吸收最大值降低并最后消失在实验背景中。这样，玻璃态的残余动力学只由振动激发和电子激发决定。由于没有周期性，不能用 Bloch 态进行简化理论处理，所以态密度是模糊的。对于非金属固体，通过声子谱可以确定诸如导热率和热容等这类可观察量。低温下，即低于 10K 时，非晶态固体声子谱中会出现很严重的奇异点，这些性质都归因于通过假定二能级系统进行模拟的低频模式，Phillips(1987)对此作了评论。现在还不清楚，这种二能级系统可否解释温度高于 10K 时非晶态固体的性质。

对于 NMR 研究，只有少数关于玻璃态的实验报道。在大多数情况下，都是研究无机玻璃。它们的一个共同点是：自旋-晶格弛豫比在晶态固体中的相应弛豫快得多。低温下

(<100K)，常常可以看到有 $T_1 \propto T^{-\gamma}(\gamma=1.1—1.5)$特征的指数定律行为。而指数定律行为又能与二能级系统理论相关联(Szeftel 和 Alloul,1978;Balzer-Jöllenbeck 等,1988)。在温度较接近于 $T_g$ 时，活化过程会导致 $T_1$ 进一步下降。在自旋为 1/2 的系统中，自旋扩散机制产生一普遍的自旋温度，这就使判断决定实验 $T_1$ 的过程变得困难(Müller-Warmuth 和 Eckert,1982)。在发现非指数规律自旋-晶格弛豫的几种有机玻璃的$^2$H NMR($I=1$)谱中，自旋扩散只起很小作用。有意思的是：在约高于 $T_g$20K 时，$T_1$ 比 $\alpha$ 过程的结构弛豫时间大，自旋弛豫函数变成指数形式。这样，可把非指数$^2$H 自旋-晶格弛豫看成玻璃态的特征，它还包含有冻结在玻璃体中的空间不均匀性信息(Schnauss 等,1990)。

• p. 609 •

通过使用氘化的客体分子可以克服固态玻璃中 $T_1$ 弛豫时间长的问题。在质子化的玻璃基体中，客体分子的特点是具有快的本征转动。分子的转动，如苯中的 $C_6$-转动，在玻璃态中得以存在(Müller-Warmuth 和 Otte,1979)。与纯基质的研究相比，有一个著名的弛豫机制将解释简化，即分子围绕对称轴的重新取向导致较快的弛豫。单个客体分子的转动相关时间 $\tau$ 反映局部结构状况。特别地，活化能 $E$ 依赖于分子的局部取向。根据玻璃中局部环境的分布，客体分子可探测活化能的分布 $g(E)$。正如将要证实的那样，这里相关时间分布概念很适合解释客体分子的动力学。虽然$^2$H NMR 对空间非均匀性不敏感，但在 NMR 实验中应该观察到相应运动的非均匀性。

缺少自旋扩散导致非平均自旋-晶格弛豫。通过对$^2$H NMR 线形研究可以获得更多的结果。所以我们相信，通过研究无序系统中可运动的小分子的动力学可以获得结构方面的信息(Jansen-Glaw 等,1989;Rössler 等,1989a)。

图 11-14 给出了两个系统的强非指数型自旋-晶格弛豫曲线，它们是处于液晶侧链的聚硅氧烷(LCPS)(Rössler 等,1991)中的苯-$d_6$ 和处于邻苯二甲酸二正丁酯(PDB)中的金刚烷-$d_{16}$(Rössler 等,未发表数据)。曲线的形状可以根据指数叠加来理解：

$$\Phi(t) = [M_0 - M(t)]/M_0 = \int_0^\infty f(T_1)\exp(-t/T_1)\mathrm{d}T_1 \qquad (11\text{-}50)$$

式中 $f(T_1)$代表自旋-晶格弛豫时间的分布。应用 Bloembergen-Purcell-Pound(BPP)方程[见方程(11-8)]，假定每个 $T_1$ 与氘化探针分子在特殊位置的转动相关时间有关，得到：

$$T_1^{-1} = C\left[\frac{\tau}{1+(\omega_0\tau)^2} + \frac{4\tau}{1+(2\omega_0\tau)^2}\right] \qquad (11\text{-}51)$$

因为 $f(T_1)$从方程(11-51)的高温段($\omega_0\tau \ll 1, T_1 \propto \tau^{-1}$)到低温段($\tau\omega_0 \gg 1, T_1 \propto \tau$)变化达数十倍，所以出现相当不正规曲线形态(如图 11-14)是毫不奇怪的，此结果能用于测定与 $f(T_1)$相对应的相关时间分布 $G(\ln\tau)$。特别地，NMR 弛豫对非对称 $G(\ln\tau)$是敏感的(Rössler 等,1989b)。详细分析图 11-14 中的曲线(Rössler 等,1989b;Rössler 等,1990b)，表明相关时间分布 $G(\ln\tau)$与温度有关，如果假定探针分子重新取向的 $\tau$ 服从 Arrhenius 温度关系，从这种 $G(\ln\tau)$温度关系将导出与温度无关的活化能的分布 $g(E)$。这里，

• p. 610 •

$$\tau = \tau_0\exp(E/RT) \qquad (11\text{-}52)$$

由上式可知，$G(\ln\tau)$的宽度与 $1/T$ 成正比，其特点完全不同于标度定律，它常用来讨论 $\alpha$ 过程的动力学，通常用相关时间的分布描述(见 11.2.1 节)。既然 $g(E)$可反映许多不同位

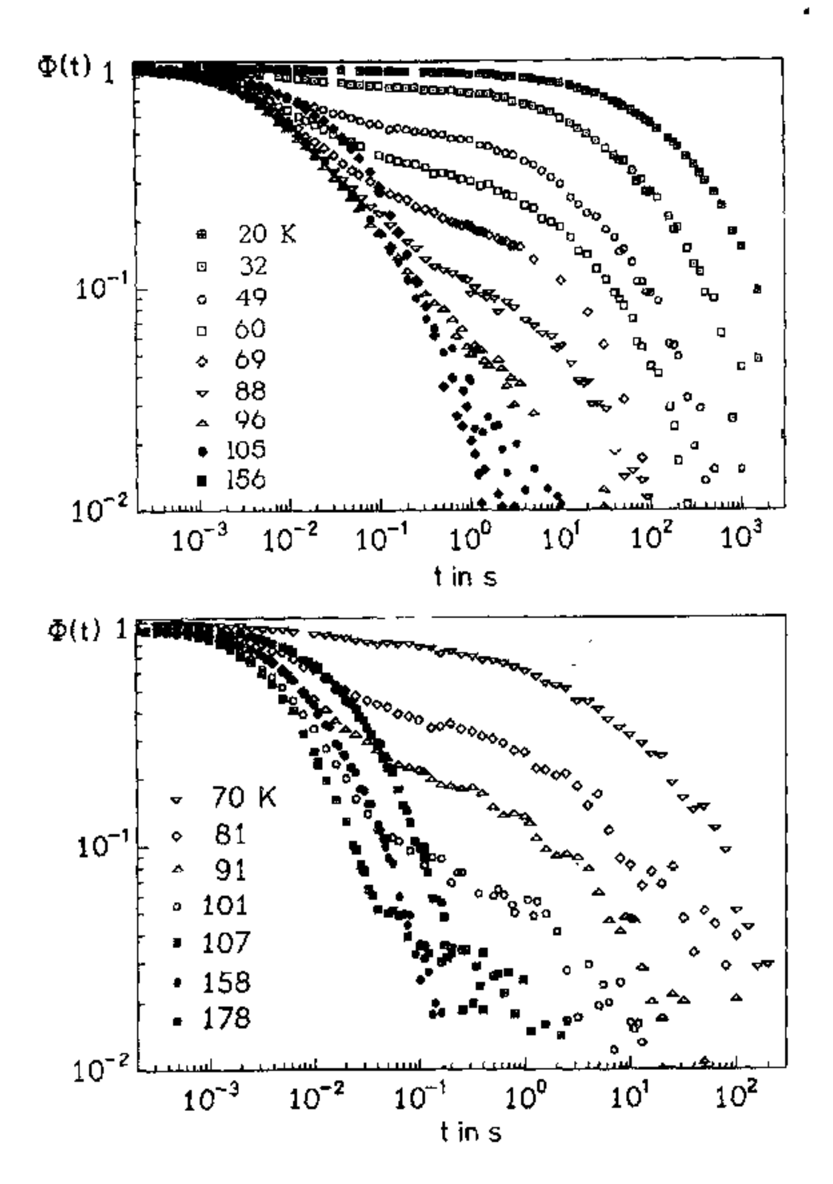



图 11-14 非指数型$^2$H NMR 自旋-晶格弛豫，处于液晶侧链的聚硅氧烷(LCPS)中的 10%苯-$d_6$(上图)和处于邻苯二甲酸二正丁酯中的 41%金刚烷-$d_{16}$(下图)

置的探针环境，它应该可以提供玻璃内相当完美的能级图(见 11.2.4.4 节)。研究玻璃体中运动客体分子的重新取向对检查能级模型的效果可能有用，也可以用能级模型来解释 $T_g$ 温度以上动力学对温度的依赖关系(见 11.2.4.4 节)。

· p. 611 ·

在高温区，弛豫可以用高斯分布来拟合，但在低温区，即使假定 $g(E)$是非对称的并且在低能侧有极大值，也只能解释双对数图的线性部分。从图 11-15 给出的模拟计算结果可看出：低温下指数定律的特征与 $g(E) \propto \exp[-(E_0-E)/\varepsilon]$相符合，而高斯分布提供的只有正曲率的 $\Phi(t)$曲线则与图 11-14 不相符合(Taupitz 等，1990)。要得到 $g(E)$的精确形状是困难的，因为在一宽的温度区域内，只用一个 $g(E)$来拟合所有的弛豫曲线是一个很苛刻的要求。特别是自旋扩散能导致更具指数特征的弛豫，它是通过 $t \geq 10$s(见图 11-14)的

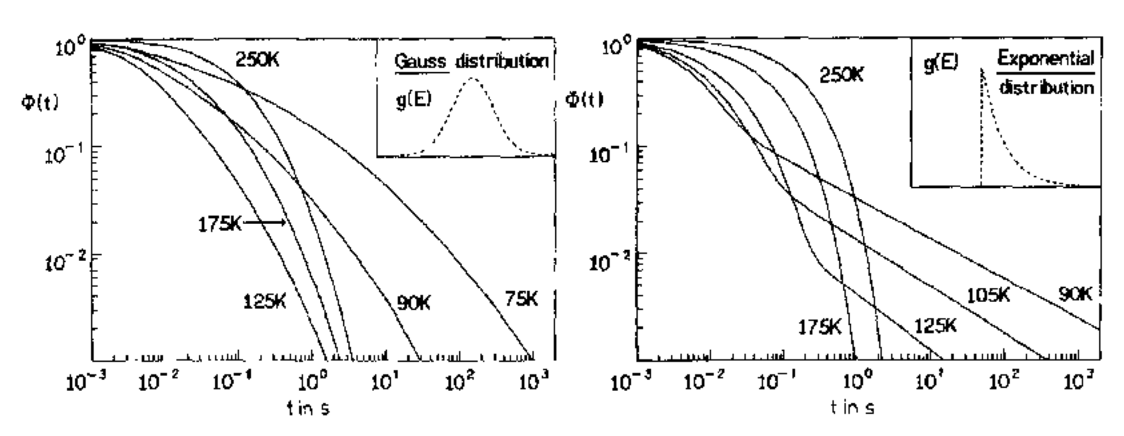



图 11-15　模拟的高斯分布自旋-晶格弛豫(左);活化能的指数分布(右)

弛豫曲线的弯曲而加以识别的。必须把自旋扩散作用引入弛豫理论中。但是,一个具有某种高斯型加宽的指数 $E$ 分布在较大的温度区域内能给出弛豫数据的合理内插值(Rössler 等,1990b,1991)。

通过氘化客体分子的线形分析,可以获得关于 $g(E)$的信息。图 11-16 显示了 LCPS 中苯的$^2$H NMR 谱(Rössler 等,1990a)。在高温区发现了对应于快转动分子($\tau<10^{-7}$s)运

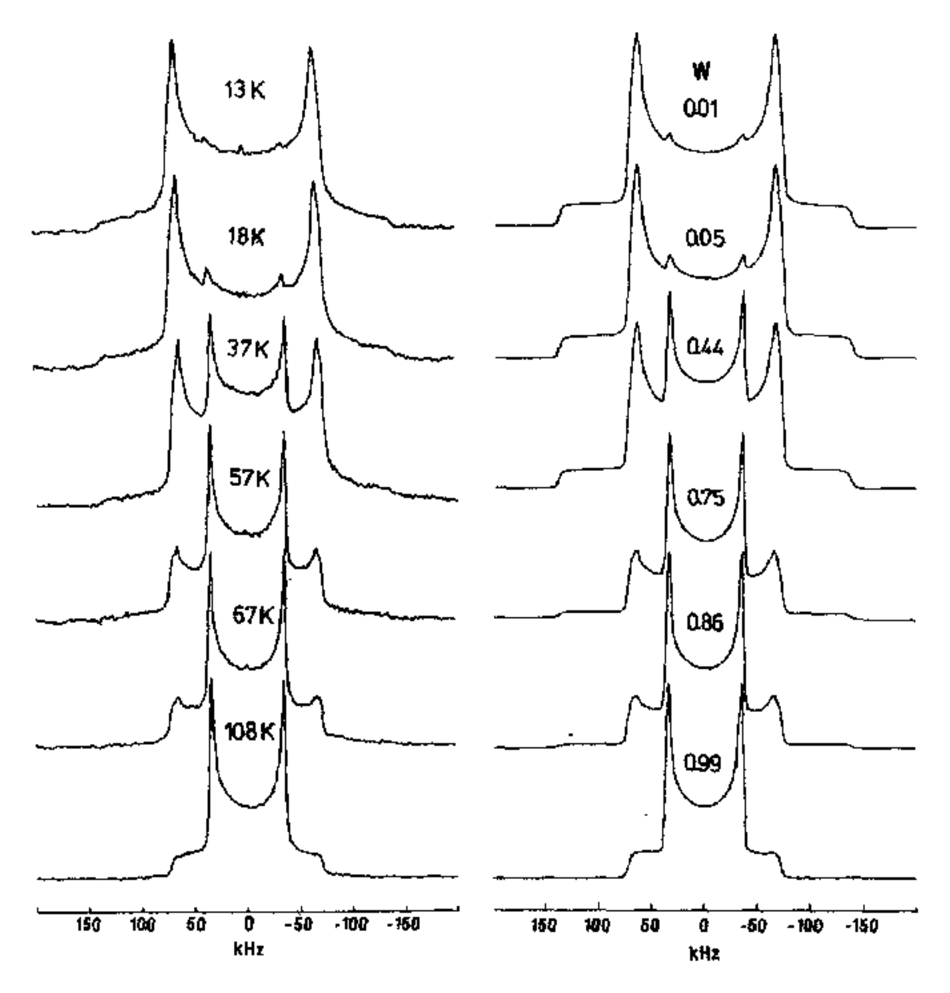



图 11-16　在液晶聚硅氧烷(LCPS)中 10%苯-$d_6$的$^2$H NMR 谱(左)和对应的模拟谱(右)

动的平均 Pake 谱，而在低温区发现了一个与极限慢转动分子($\tau>10^{-5}$s)相对应的宽谱；在中间温度区，通过二个支谱的叠加可以描述谱线形状，这二个支谱线分别对应于具有温度依赖关系的快和慢的重新取向分子。没有发现相关时间大约具有谱宽倒数数量级的中间交换谱的贡献。这些结果证实了相关时间有较宽的分布，将这些谱与图 11-5 中的谱线作比较，表明，在 $\alpha$ 过程的下降阶段，没有发现这种两相谱。所以，与 $T_g$ 以下运动客体分子的动力学相比，在 $T_g$ 以上相对均匀的运动过程控制 $\alpha$ 过程。应该注意到，气体水合物具有相似的谱(Davidson 和 Ripmeester，1984)。网笼的无序性由客体分子的动力学来反映。

• p. 612 •

由温度降低时穿越 NMR 谱窗口的相关时间的分布可对谱进行解释。在宽分布的情况下，由快和慢交换谱的加权和可以给出固体回波谱(Rössler 等，1990a)。

$$I(\omega,T)=I_{fast}(\omega)\int_{-\infty}^{\ln\tau^*}G(\ln\tau)\mathrm{d}\ln\tau+I_{slow}(\omega)\int_{\ln\tau^*}^{\infty}G(\ln\tau)\mathrm{d}\ln\tau \quad (11\text{-}53)$$

很显然，由图 11-16 的例子可以看出，相关时间分布 $G(\ln\tau)$是由加权因子决定的，加权因子 $W(T)$由方程(11-53)的第一项积分给出，该方程中第二项积分为 $1-W(T)$，也显示出活化能的分布 $g(E)$等于$(\mathrm{d}/\mathrm{d}T)W(T)$，最后达到一个常数因子 $f=R\ln(\tau^*/\tau_0)$。如果设 $\tau^*=10^{-5}$s，$\tau_0=10^{-12}$s，则 $f$ 为 $133\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，式中 $\tau^*$ 近似等于粉末谱宽的倒数(Rössler 等，1990a)。因子 $f$ 使 $T$ 标度与用来评估实验加权因子 $W(T)$的 $E$ 标度相关(见图 11-17)(这个 $T$ 标度不应与文献中常用的能量标度 $E/R$ 相混淆)。通过分析在一些单体和聚合物玻璃中两个探针分子的$^2$H NMR 线形，可以得到图 11-17 中 $E$ 的分布(Rössler 等，1990a)。对于所有系统，$g(E)$的形状都是非对称的。这些系统，最主要的不同是最可几活化能 $E_P$ 位置。与 HMB 比较，苯这种客体分子的 $g(E)$向低活化能方向移动，这反映了苯相对于 HMB 较小的分子尺寸和质量。对于相同的客体分子，比较高分子量和低分子量基质，发现高分子量基质的 $E_P$ 较低，表明在这些聚合物系统中有相当高的局域自由体积。PDB 中的 HMB 具有最高 $E_P$，分布的非对称特征几乎消失了。

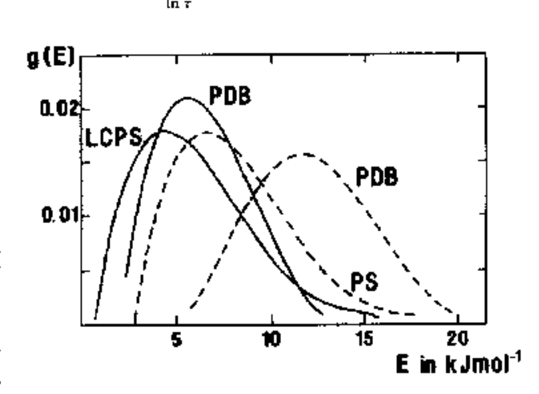


图 11-17 通过$^2$H NMR 线形分析得到不同玻璃中的活化能分布 $g(E)$。实线：苯；虚线：用作探针的 HMB；PS：聚苯乙烯；LCPS：液晶侧链聚硅氧烷；PDB：苯二甲酸二正丁酯

• p. 613 •

两种 NMR 方法得到可比拟的结果，非对称分布函数决定着玻璃态系统中可运动客体分子的动力学。像经常讨论玻璃态那样，高斯分布不能充分描述实验结果。但这种方法比较适应于表征无序系统，它可以探测分子的局域堆积状况，也可以研究不同类型无序系统以及它们与基质力学性质的关系。虽然运动性质与结构之间的定量关系目前还不清楚，但这种方法仍可以提供给定客体分子第一配位壳层的信息。在理想的情况下，2%的客体浓度便足以提供合理的信噪比。

我们也应该提到，在聚合物中也观察到了侧基团运动的相关时间分布(Schmidt 等，

1985；Wehrle 等，1988)，但与本文报道的分布相比较，其分布区域较窄。还必须考虑到分子的内部运动对转动势能有大的贡献，这种分子的内部运动会导致高的平均活化能和对环境无序度的欠敏感性。

用[15]NNMR 谱报道了孤立的双稳态染料分子嵌入玻璃态固体中的平衡常数的宽分布(B. Wehrle 等，1987)。另一方面，非对称分布函数与 Frauenfelder(1984)发现的适合蛋白质中 CO 的重组动力学的分布函数是相似的，这实际上支持了单个蛋白质结构类同于玻璃态的观点，通过光学烧孔实验揭示的分布在 $E_p$ 处于低能侧时也是非对称的(Köhler 和 Eredrich，1987)。可以在二能级系统理论框架内解释观察到的分布函数 $g(E)\propto 1/\sqrt{E}$。

· p. 614 ·

利用[2]HNMR 研究聚合物中氘化的低分子量添加物时，也观测到二相谱。图 11-18 给出了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中 3% HMB 的典型谱线。它表明除了 HMB 的 $C_6$ 转动跳跃外，在聚合物玻璃中还能观察到各向同性重新取向(Börner 和 Rössler，待发表)。甲苯-聚苯乙烯系统中也有类似的现象(Rössler 等 1985 和 Rössler，1987)。在宽的 Pake 谱顶端有窄线，表明有类液体分子的存在，随着温度升高，其相对强度增加。当温度高于 $T_g$ 时，类固体谱完全消失。图 11-9 显示出类液体分子的分数与温度的依赖关系。显然，在 $T_g$ 以下，正如 DSC 测定的结果那样，混合 PS-甲苯玻璃中存在快分子运动。在加入更多的甲苯后，类液体分子和类固体分子共存的温度区域变窄，$T_g$ 降低。显然，在 $T_g$= 117K，即添加物的玻璃转变点，混合体系变成刚性玻璃。对于 PMMA 中的 HMB 运动，也观察到这一现象，如果我们假定设 $T_m$= 439K，应用大拇指规则 $T_g=0.6T_m$，可以得到 HMB 的 $T_g$ 大约为 260K。图 11-18 中，HMB 的二相行为大约在 280K 以上开始显示出来，并持续到纯的 PMMA 的 $T_g$=378K 以上。当然，HMB 的运动从来不比 PMMA 的运动慢，但是，已经得到了适用于短相关时间 $\tau\leqslant10^{-5}$s 的刚性 Pake 谱。

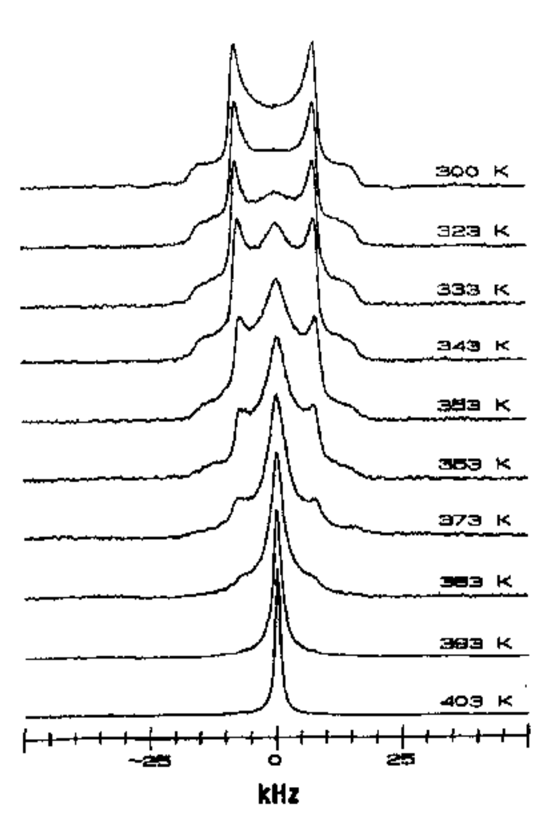



图 11-18　PMMA 中 3.0%HMB-$d_{18}$的谱，证明了二相谱的存在

进行像上面描述的一样的分析是很诱人的。因此，根据与刚性聚合物基质中类液体运动的活化能分布有关的相关时间的分布，可以解释 NMR 的特征(Rössler 等，1990a)。通过研究聚苯乙烯基质本身，已经确认了刚性聚合物分子。按照图 11-19，如果更多的甲苯加到聚苯乙烯中，活化能的分布将会变得更窄，相应的中间谱有较高的强度，其相关时间大约具有谱宽倒数的数量级。然而，也观察到了相反的情况。所以，线形分析的前提条件，即控制分子运动下降的激发过程存在，并不为这些混合体系中的各向同性运动所具备。我们

发现处于特殊位置的探针分子的运动具有与 $\alpha$ 过程相似的温度依赖关系，但局部 $T_g$ 不同于宏观玻璃转变的 $T_g$。不能定量描述下面的情况：混和玻璃具有内部非均匀运动的特征，也可被看成是自由体积聚积的空间分布，它们都通过 Doolittle 方程（见 11.2.4.1 节）与分子运动相联系。

• p. 615 •

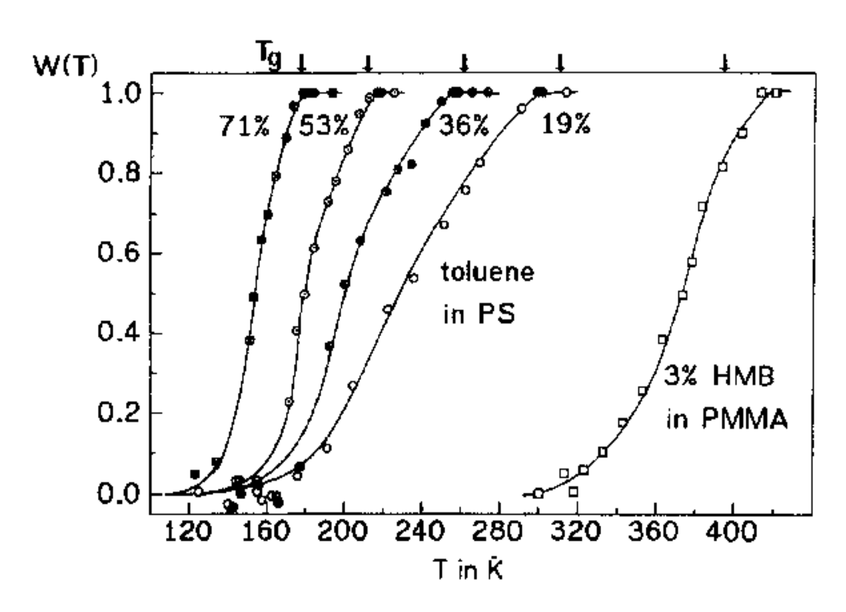



图 11-19　甲苯/聚苯乙烯和 HMB/PMMA 系统的类液体谱分数随温度的变化，浓度以质量百分比表示

总结这一节的实验结果可知，与低分子量玻璃相比，聚合物玻璃具有较高的局域自由体积分数，静态密度波动相当大，客体分子的局域运动变得更为容易。作为探针的运动客体分子的活化能分布会移到较低能量，如苯的-$C_6$ 转动。另外，对于低分子量添加物观察到运动去耦合现象，例如，在刚性聚合物基质中，客体分子进行类液体各向同性重新取向排列。

# 11.4 参考文献


Adam, G., Gibbs, J. H. (1965), *J. Chem. Phys. 28*, 373.

Alexander, S., Baram, A., Luz, Z. (1974), *Mol. Phys. 27*, 441.

Allen, V. R., Fox, T. G. (1964), *J. Chem. Phys. 41*, 337.

Anderson, P. W., Halperin, B. I., Varma, C. M. (1972), *Phil. Mag. 25*, 1.

Angell, C. A. (1988), *J. Non-Cryst. Solids, 102*, 205.

Angell, C. A. (1990), *Chem. Rev. 90*, 523.

Angell, C. A., Pollard, L. J., Strauss, W. (1969), *J. Chem. Phys. 50*, 2694.

Angell, C. A., Clarke, J. H. R., Woodcock, L. V. (1981), *Advances Phys. Chem. 48*, 387.

Aue, W. P., Bartholdi, E., Ernst, R. R. (1976), *J. Chem. Phys. 64*, 2229.

Balzer-Jöllenbeck, G., Kanert, O., Steinert, J., Jain, H. (1988), *Solid State Commun. 65*, 303.

Bartsch, E., Fujara, F., Kiebel, M., Petry, W. (1989), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 93*, 1252.

Bässler, H. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 767.

de la Batie, R. D., Viovy, J. L., Monnerie, L. (1982), *J. Chem. Phys. 81*, 567.

Beevers, M. S., Crossley, J., Garrington, D. C., Williams, G. (1977), *Trans. Faraday Soc. 18*, 540.

Bengtzelius, U., Götze, W., Sjölander, A. (1984), *J. Phys. C 17*, 5915.

Bernal, J. D. (1965), in: *Liquids: Structure, Properties, Solid Interactions*. Hughel, T. J. (Ed.). Amsterdam: Elsevier Sci. Publ.

Binder, K., Young, A. P. (1986), *Rev. Mod. Phys. 58*, 801.

Birge, N. O., Nagel, S. R. (1985), *Phys. Rev. Lett. 54*, 2674.

Bloembergen, N., Purcell, E. M., Pound, R. V. (1948), *Phys. Rev. 73*, 679.

Bose, R., Weiler, R., Macedo, P. B. (1970), *Physics. Chem. Glasses 11*, 117.

Buchenau, U. (1989), *Springer Proceed. Phys. 37*, 172.

Cohen, M. T., Turnbull, D. (1959), *J. Chem. Phys. 31*, 1164.

Cohen, M. H., Grest, G. S. (1979), *Phys. Rev. B 20*, 1077.

Connor, T. M. (1963), *Trans. Faraday Soc. 60*, 1574.

Das, S. P. (1987), *Phys. Rev. A 36*, 211, and references therein.

Davidson, D. W., Ripmeester, J. A. (1984), in: *Inclusion Compounds*. Atwood, J. L., Davies, J. E. D., MacNicol, D. D. (Eds.). London: Academic Press.

De la Batie, R. D., Viory, J. L., Monnerie, L. (1984), *J. Chem. Phys. 81*, 567.

Diehl, R. M., Fujara, F., Sillescu, H. (1990), *Europhys. Lett. 13*, 257.

Doolittle, A. K. (1951), *J. Appl. Phys. 22*, 1471.

Dries, Th., Fujara, F., Kiebel, M., Rössler, E., Sillescu, H. (1988), *J. Chem. Phys. 88*, 2139. Erratum (1989), *J. Chem. Phys. 90*, 7613.

Ehlich, D., Sillescu, H. (1990), *Macromolecules 23*, 1600.

Eisner, M., Mitchell, R. W. (1961), *Bull. Amer. Physic. Soc. 6*, 363.

Finney, J. L. (1970), *Proc. Roy. Soc. (London) A 319*, 479.

Fischer, E. W. (1989), *Proc. 2nd. Int. Workshop on Non-cryst. Solids*, World Publ. Co.

Fox, T. G., Flory, P. J. (1950), *J. Appl. Phys. 21*, 581.

Frauenfelder, H. (1984), *Helv. Phys. Acta 57*, 165.

Fredrickson, G. H. (1988), *Ann. Rev. Phys. Chem. 39*, 149.

Frick, B., Richter, D. (1989), in: *Springer Proceedings in Physics, Vol. 37:* Richter, D., Dianoux, A. J., Petry, W., Teixeira, J. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 38–52.

Friedrich, J., Haarer, D. (1984), *Angew. Chem. Internatl. Ed. Engl. 23*, 113.

Fujara, F., Wefing, S., Spiess, H. W. (1986), *J. Chem. Phys. 84*, 4579.

Fujara, F. (1990), private commun.

Fujita, H. (1971), *Fortschr. Hochpol. Forsch. 3*, 1.

Fytas, G., Wang, C. H., Lilge, D., Dorfmüller, T. H. (1981), *J. Chem. Phys. 75*, 4247.

Gerharz, B., Meier, G., Fischer, E. W. (1990), *J. Chem. Phys. 92*, 7110.

Gibbs, J. W., DiMarzio, E. A. (1958), *J. Chem. Phys. 28*, 373.

Goldstein, M. (1969), *J. Chem. Phys. 51*, 3728.

Götze, W., Sjögren, L. (1987), *Z. Phys. B 65*, 415.

Götze, W., Sjögren, L. (1989), *J. Phys. Condens. Matter 1*, 4183.

Grimsditch, M., Torell, L. M. (1989), in: *Springer Proceedings in Physics, Vol. 37:* Richter, D., Dianoux, A. J., Petry, W., Teixeira, J. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 196–210.

Grünewald, M., Pohlmann, B., Movaghar, B., Würz, D. (1984), *Phil. Mag. B 49*, 341.

Gullion, T., Conradi, M. S. (1984), *Phys. Rev. B 30*, 1133.

Hagemeyer, A., Brombacher, L., Schmidt-Rohr, K., Spiess, H. W. (1990), *Chem. Phys. Lett. 167*, 583.

Howell, F. S., Bose, R. A., Macedo, P. B., Moynihan, C. T. (1974), *J. Phys. Chem. 78*, 639.

Jansen-Glaw, B., Rössler, E., Taupitz, M., Vieth, H.-M. (1989), *J. Chem. Phys. 90*, 6858.

Jeener, J. (1971), *Proc. Ampère Inter. Summer School II*, Basko Polje.

Johari, G. P. (1985), *J. Chim. Phys. 82*, 283.

Johari, G. P. (1976), *Ann. N. Y. Acad. of Sci. 279*, 177.

Johari, G. P. (1987), in: *Lecture Notes in Physics 277, 90*. Berlin: Springer, pp. 90–112.

Johari, G. P., Goldstein, M. (1970), *J. Chem. Phys. 53*, 2372.

Kaufmann, S., Wefing, S., Schaefer, D., Spiess, H. W. (1990), *J. Chem. Phys. 93*, 197.

Kauzmann, W. (1948), *Chem. Rev. 43*, 219.

Klinger, M. I. (1988), *Phys. Repts. 165*, 275.

Köhler, W., Friedrich, J. (1987), *Phys. Rev. Lett. 59*, 2199.

Kohlrausch, R. (1847), *Ann. Phys. (Leipzig) 12*, 393.
Kovacs, A. I. (1981), *Ann. N. Y. Acad. Sci. 371*, 38.
Kremer, F., Boese, D., Meier, G., Fischer, E. W. (1989), *Progr. Colloid and Polym. Sci., 80*, 129.
Laughlin, W. T., Uhlmann, D. R. (1972), *J. Phys. Chem. 76*, 2317.
Leutheusser, E. (1984), *Phys. Rev. A 29*, 2765.
Lindner, P., Rössler, E., Sillescu, H. (1981), *Makromol. Chem. 182*, 3653.
Lindsay, C. P., Patterson, G. D. (1980), *J. Chem. Phys. 3*, 3348.
Lohfink, M., Sillescu, H., Fujara, F., Fleischer, G. (1991), to be published.
Ma, R. J., He, T. H., Wang, C. H. (1988), *J. Chem. Phys. 88*, 1497.
McCall, D. W., Douglass, D. C., Falcone, D. R. (1969), *J. Chem. Phys. 50*, 3839.
Mezei, F. (1989), in: *Springer Proceedings in Physics, Vol. 37:* Richter, D., Dianoux, A. J., Petry, W., Teixeira, J. (Eds.), pp. 164–169.
Movaghar, B., Grünewald, M., Ries, B., Bässler, H., Würz, D. (1986), *Phys. Rev. B33*, 5545.
Moynihan, C. T., Balitactac, N., Boone, L., Litovitz, T. A. (1971), *J. Chem. Phys. 55*, 3013.
Müller-Warmuth, W., Otte, W. (1979), *J. Chem. Phys. 72*, 1749.
Müller-Warmuth, W., Eckert, H. (1982), *Phys. Repts 88*, 91.
Ngai, K. L., Rendell, R. W., Rajagopal, A. K., Teitler, S. (1986), in: *Ann. N.Y. Acad. Sci. 484*, 150.
Otsuka, S., Ueno, H., Kishimoto, A. (1979), *Angew. Makrom. Chem. 80*, 69.
Patterson, G. D. (1983), *Adv. in Polymer Sci. 48*, 125.
Pearson, D. (1987), *Rubber Chem. and Technol. 60*, 439.
Petry, W., Bartsch, E., Fujara, F., Sillescu, H., Farago, B. (1991), *Z. Phys. B*, in press.
Phillips, W. A. (1972), *J. Low Temp. Phys. 7*, 351.
Placzek, D. J., Magill, J. H. (1968), *J. Chem. Phys. 45*, 3038.
Polk, D. E. (1971), *J. Non-Cryst. Solids 5*, 365.
Polk, D. E., Boudreux, D. S. (1973), *Phys. Rev. Lett. 31*, 92.
Pschorn, U., Spiess, H. W. (1980), *J. Magn. Res. 39*, 217.
Pschorn, U., Rössler, E., Kaufmann, S., Sillescu, H., Spiess, H. W. (1991), *Macromolecules 24*, 398.
Rhodes, E., Smith, W. E., Ubbelohde, A. R. (1966), *Trans. Faraday Soc. 63*, 1943.
Richert, R., Bässler, H. (1990), *J. Phys. Condensed Matter 2*, 2273.
Rössler, E., Sillescu, H. (1984), *Chem. Phys. Lett. 112*, 94.
Rössler, E., Sillescu, H., Spiess, H. W. (1985), *Polymer 26*, 203.
Rössler, E. (1986), *Chem. Phys. Lett. 128*, 330.
Rössler, E. (1987), in: *Lecture Notes in Physics, Vol. 277*, Berlin: Springer, pp. 144–154.
Rössler, E. (1989), in: *Proceedings of the 24th Ampere Congress, Magnetic Resonance and Related Phenomena, Poznan:* Stankowski, J., Pislewski, N., Hoffmann, S. K. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 1019–1026.
Rössler, E. (1990a), *J. Chem. Phys. 92*, 3725.
Rössler, E. (1990b), *Ber. Bunsenges. Chem. Phys. 94*, 392.
Rössler, E. (1990c), *Phys. Rev. Lett. 65*, 1595.
Rössler, E. (1991), *J. Non-Crystall. Solids*, in press.
Rössler, E., Schnauss, W. (1990), *Chem. Phys. Lett. 170*, 315.
Rössler, E., Taupitz, M., Vieth, H.-M. (1989a), in: *Springer Proceedings in Physics, Vol. 37:* Richter, D., Dianoux, A. J., Petry, W., Teixeira, J. (Eds.), Berlin: Springer, pp. 114–119.
Rössler, E., Taupitz, M., Vieth, H.-M. (1989b), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 93*, 1241.
Rössler, E., Taupitz, M., Börner, K., Schulz, M., Vieth, H.-M. (1990a), *J. Chem. Phys. 92*, 5847.
Rössler, E., Taupitz, M., Vieth, H.-M. (1990b), *J. Phys. Chem. 94*, 6879.
Rössler, E., Börner, K., Schulz, M., Taupitz, M. (1991), *J. Non-Crystall. Solids*, in press.
Schaefer, D., Spiess, H. W., Suter, U. W., Fleming, W. W. (1990), *Macromolecules 23*, 3431.
Schirmacher, W., Wagener, M. (1989), *Springer Proceed. Phys. 37*, 231.
Scott, G. D., Kilgour, D. M. (1969), *J. Phys. D 2*, 263.
Schmidt, C., Kuhn, H.-J., Spiess, H. W. (1985), *Progr. Coll. & Polym. Sci. 71*, 71.
Schmidt, C., Blümich, B., Wefing, S., Spiess, H. W. (1986), *Chem. Phys. Lett. 130*, 84.
Schnauss, W., Fujara, F., Hartmann, K., Sillescu, H. (1990), *Chem. Phys. Lett. 166*, 381.
Schweidler, E. Ritter von (1907), *Ann. Phys. 24*, 711.
Sethna, J. P., Chow, K. S. (1985), *Phase Transitions 5*, 317.
Sillescu, H., Ehlich, D. (1990), in: *Lasers in Polym. Sci. and Technol., Vol. III:* Fouassier, J. P., Rabek, J. F. (Eds.). CRC Press, Boca Raton, p. 211.
Sjögren, L. (1990), *Z. Phys. B79*, 5.
Sjögren, L., Götze, W. (1989), in: *Springer Proceedings in Physics, Vol. 37:* Richter, D., Dianoux, A. J., Petry, W., Teixeira, J. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 18–37.
Spiess, H. W. (1974), *Chem. Phys. 6*, 217.
Spiess, H. W. (1980), *J. Chem. Phys. 72*, 6755.
Spiess, H. W., Sillescu, H. (1981), *J. Magn. Reson. 42*, 381.
Szeftel, J., Alloul, H. (1978), *J. Non-Crystoll. Solids 29*, 253.
Taupitz, M., Rössler, E., Schulz, H., Vieth, W. (1990), in: *Basic Features of the Glassy State*, World Scientific Publishing Co.
Tweer, H., Simmons, I. H., Macedo, P. B. (1971), *J. Chem. Phys. 54*, 1952.
Vrentas, I. S., Duda, I. L., Ling, H.-C., Hou, A. C. (1985), *J. Polym. Sci. Phys. 23, 275, 289, 2469*, and references therein.
Wagner, K. W. (1913), *Ann. Physik (4), 40*, 817.
Wefing, S., Kaufmann, S., Spiess, H. W. (1988), *J. Chem. Phys. 89*, 1234.
Wehrle, B., Limbach, H.-H., Zimmermann, H.

(1987), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 91*, 941.
Wehrle, M., Hellmann, G.H., Spiess, H.W. (1988), *Colloid & Polymer Sci. 265*, 815.
Wemmer, D.E., Ruben, D.J., Pines, A. (1981), *J. Am. Chem. Soc. 103*, 28.
Williams, M.L., Landel, R.F., Ferry, J.D. (1955), *J. Am. Chem. Soc. 77*, 3701.
Williams, G., Watts, D.C. (1970), *Trans. Faraday Soc. 66*, 80.
Zachariasen, W.H. (1932), *J. Am. Chem. Soc. 54*, 3841.
Zeidler, M.D. (1965), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69*, 659.

## 一般阅读资料

Abragam, A. (1961), *The Principles of Nuclear Magnetic Resonance*. Oxford: Oxford University Press.
Bée, M. (1988), *Quasielastic Neutron Scattering*. Bristol: Hilger.
Berne, B.J., Pecora, R. (1976), *Dynamic Light Scattering*. New York: Wiley.
Böttcher, C.J.F., Bordewijk, P. (1978), *Theory of Electric Polarization*, Vol. II. Amsterdam: Elsevier.
Debye, P. (1929), *Polare Molekel*. Leipzig: Hirzel.
DeGennes, P.-G. (1979), *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Ithaca: Cornell University Press.
DiMarzio, E.A. (1981), *Ann. New York Acad. Sci. 371*, 1.
Eichler, H.J., Günther, P., Pohl, D.W. (1986), *Laser-Induced Dynamic Gratings*. Berlin: Springer.
Elliot, S.R. (1990), *Physics of Amorphous Materials*. 2nd. Edn. London: Longman.
Ferry, J.D. (1980), *Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd. Ed.* London: J. Wiley.
Fyfe, C.A. (1984), *Solid State NMR for Chemists*. Guelph: Guelph CFC Press.
Götze, W. (1990), in: *Liquids, Freezing and the Glass Transition;* Hansen, J.P., Levesque, D., Zinn-Justin, J. (Eds.). North-Holland Publ.
Grest, G.S., Cohen, M.H. (1981), *Adv. Chem. Phys. 48*, 455.
Haeberlen, U. (1976), *Adv. of Magn. Reson., Suppl. 1.* New York: Academic Press.
Jäckle, J. (1986), *Rep. Progr. Phys. 49*, 171.
Lovesey, S.W. (1986), *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Vol. 1. Oxford: Clarendon Press.
McCrum, N.G., Read, B.E., Williams, G. (1967), *Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids*, London.
Mehring, M. (1976), *NMR – Basic Principles and Progress, Vol. 11*. Berlin: Springer.
Noack, F. (1971), in: *NMR – Basic Principles and Progress, Vol. 3*. Berlin: Springer.
Phillips, W.A. (1981), *Topics in Current Physics, Vol. 24, Amorphous Solids Low-Temperature Properties*. Berlin: Springer.
Phillips, W.A. (1987), *Repts. Progr. Phys. 50*, 1657, and references therein.
Spiess, H.W. (1984), *Colloid & Polymer Sci. 261*, 193.
Spiess, H.W. (1985), *Adv. Polym. Sci. 66*, 23.
Springer, T. (1972), *Quasielastic Neutron Scattering for the Investigating of Diffusive Motions in Solids and Liquids*. Berlin: Springer.
Struik, L.C.E. (1980), *Physical Ageing in Amorphous Polymers and other Materials, 2nd impr.*, Amsterdam: Elsevier Sci. Publ.
Williams, G., Watts, D.C. (1971), in: *NMR Basic Principles and Progress, Vol. 4*. Diehl, P., Fluck, E., Kosfeld, R. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 271–285.
Wong, J., Angell, C.A. (1976), *Glass – Structure by Spectroscopy*. New York: Marcel Dekker.
Zallen, R. (1963), *The Physics of Amorphous Solids*. New York: Wiley.
Zschogge, I. (1986), *Optical Spectroscopy of Glasses*. Dordrecht: D. Reidel Publ.

# 12 玻璃的光学性质

**Marvin J. Weber**

Lawrence Livermore National Laboratory, University of California, Livermore, CA, U. S. A

(唐福龙 译　侯立松 校)

## 目 录

## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $B$ | 体弹性模量 |
| $B$ | 克尔常数 |
| $c$ | 真空中光速 |
| $c_{ij}$ | 弹性刚度系数 |
| $c_p$ | 等压比热 |
| $e$ | 电子电荷 |
| $E$ | 电场 |
| $E$ | 杨氏弹性模量 |
| $E_g$ | 能隙 |
| $f$ | 振子强度 |
| $F$ | 力常数 |
| $g$ | 朗德因子 |
| $G$ | 刚性模量 |
| $\hbar$ | 普郎克常量 |
| $H$ | 磁场 |
| $I$ | 强度 |
| $J$ | 角动量量子数 |
| $K_c$ | 断裂强度 |
| $K$ | 应力光学常数 |
| $k_B$ | 玻尔兹曼常量 |
| $k$ | 消光系数 |
| $l$ | 长度 |
| $m$ | 电子质量 |
| $M$ | 品质因数 |
| $n, n^*$ | 折射率,复折射率 |
| $n_0$ | 线性折射率 |
| $n_2$ | 非线性折射率 |
| $OD$ | 光密度 |
| $p$ | 光弹常数 |
| $P(\omega)$ | 极化强度 |

| | |
|---|---|
| $P_a$ | 声能 |
| $P_{xy}$ | 部分色散 |
| $P$ | 热光系数 |
| $P$ | 压力 |
| $q$ | 压光常数 |
| $Q$ | 热光系数 |
| $r$ | 反射率 |
| $R$ | 反射因子 |
| $R_{LP}$ | 朗道-普拉泽克比 |
| $R_T$ | 热化学品质因数 |
| $S$ | 光程长度 |
| $T$ | 温度 |
| $V$ | Verdet 常数 |
| $W$ | 热光系数 |
| $v$ | 速度 |
| $v_1$ | 纵向声速 |
| $\alpha$ | 热膨胀系数 |
| $\alpha$ | 线性吸收系数 |
| $\alpha_B$ | 布里渊损耗系数 |
| $\alpha_S$ | 散射损耗系数 |
| $\beta$ | 玻尔磁子 |
| $\beta$ | 立方热膨胀系数 |
| $\beta$ | 双光子吸收系数 |
| $\gamma$ | 阻尼因子 |
| $\gamma$ | 线宽 |
| $\delta$ | 应力 |
| $\varepsilon$ | 介电常数 |
| $\varepsilon^*$ | 复介电常数 |
| $\varepsilon_0$ | 电容率 |
| $\Phi$ | 通量 |
| $\theta_B$ | 布拉格角 |
| $\theta_p$ | 布儒斯特角 |
| $\chi$ | 极化率 |
| $\kappa$ | 热导率 |
| $\lambda$ | 波长 |
| $\mu$ | 泊松比 |
| $\mu$ | 约化质量 |
| $\nu$ | 阿贝数 |

$\nu$　频率

$\rho$　密度

$\sigma$　应力

$\omega$　角频率

$\Theta_F$　法拉第旋转角

$\Theta_L$　磁致线性双折射

$\Psi_L$　磁致线性二色性

$\Psi_F$　法拉第椭圆度

AO　声光玻璃

ESCA　化学分析电子能谱

FR　法拉第旋转玻璃

LG　激光玻璃

GRIN　梯度折射率

MCD　磁圆二色性

· p. 622 ·

## 12.1 引 言

玻璃的各类性质中，没有哪一类性质能将科学、技术和艺术结合到如光学性质所展示的完美程度。尽管玻璃已经使人类能够观察从极细微物体到宇宙天体的性质，然而了解玻璃的线性和非线性光学行为以及它们对玻璃结构和成分的依赖关系仍然是一种科学的挑战。技术上讲，玻璃的透明性惠及从简单的建筑物窗口到超长距离通讯的光学纤维。而玻璃的美丽——它的透明度、颜色和艺术性形状——是其光学性质中最为引人入胜的特征之一。

光学玻璃被认为是一种工程材料(Stokowski，1987)。和具有特定化学成分的晶体相比，玻璃具有可变的化学成分(Kreidl，1983)，这种成分的多方面适应性一直被用来控制玻璃的性质，以期获得性质的最佳组合而满足特殊应用。现在已有好几百种被很好地表征并具有可重复性质的光学玻璃被广泛用于光学元件和系统。它们包括被动和主动应用的玻璃。前者如透镜、窗口、棱镜和衬底，后者如激光源、磁光和声光调制器。

今天，光学不仅覆盖可见光谱区域，而且从真空紫外一直扩展到中红外区域，已经能够制造出用于这个区域的高质量光学玻璃。

和窗玻璃相比，光学玻璃因对质量(高均匀性、透明度和无缺陷)、各种尺寸和形状(从以米计的圆盘到以微米计的纤维)以及大量特殊性质(线性、非线性、电光、磁光、声光等)的高要求而与众不同。150 多年以前，Michael Fraday(1830)在他的 Bakerian 演讲中曾提到“所有普通用途玻璃的制造是完美的，所进行的生产规模也是很庞大的。但没有一种人造物质能满足科学的各种需要，因为这太难。”对今天的玻璃技术人员来讲，他的话仍是很恰当的。

这一章中，我们将从对基本的光学现象和光学玻璃的性质特征作简短评述开始。氧化物玻璃是迄今最为先进的光学玻璃，对它们的性质将仔细地加以讨论。这些玻璃主要是为可见光谱区域开发的，但现在的科学与技术要求具备比氧化物玻璃所能适应的光谱区域更为广阔光学性质的材料。所以现在有大量研究和开发工作致力于非氧化物玻璃。这些玻璃的许多光学性质包括在本卷有关卤化物和硫系玻璃的前几章中。本章主要侧重于氧化物玻璃的特征，但也提供了其它玻璃的数据，以展示其物理性质可能达到的范围。我们以介绍一些具有特殊光学性质而供特殊用途的玻璃结束本章。

## 12.2 基本光学现象

· p. 623 ·

光与固体的相互作用可用各种光响应函数来描述。为了描述响应的幅度和位相，这些函数一般都是和频率相关的复数量。例如，复介电常数 $\varepsilon^*$ 使频率为 $\omega$ 的光电场 $E$ 的振幅和材料中诱导极化波 $\boldsymbol{P}(\omega)$ 相关。而 $\boldsymbol{\varepsilon}^*$ 则通过式 $\boldsymbol{\varepsilon}^*(\omega)=\boldsymbol{n}^*(\omega)$ 与复折射率 $\boldsymbol{n}^*(\omega)$ 相关，而折射率又和反射率的振幅和相位相关。对于这些复数量中实部和虚部中的任何一个，其实部和虚部都通过 Kramers-Kronig 积分方程(Kittel，1976)联系起来。所以，如果在一个足

够宽的频率范围内知道了任何一个，另一个就可以通过积分变换得到。因为玻璃是无序介质，所以它在宏观上是各向同性的，没有晶体所具有的那种尖锐的光谱特征，这将简化对其大部分光学性质的处理过程。

### 12.2.1 吸收

光学玻璃在红外和紫外光谱区域强烈地吸收光。红外光吸收和光与分子振动相互作用产生的多声子吸收过程相关，而紫外吸收则和价带和导带或激子能级之间的电子跃迁相关。图 12-1 给出的钠钙硅酸盐玻璃的吸收光谱说明了光学玻璃典型的透明区域、强红外(IR)和紫外((UV)吸收区域。长波长和短波长吸收边位置都取决于玻璃的成分，可通过选择玻璃网络形成体和网络修饰体离子来改变。硫系玻璃的透明区域移到中红外区域，而氟化物玻璃则移到紫外区域。氧化物玻璃典型地拥有一宽阔的可见和近红外透明窗口，含氟玻璃则拥有更宽的透明区域。

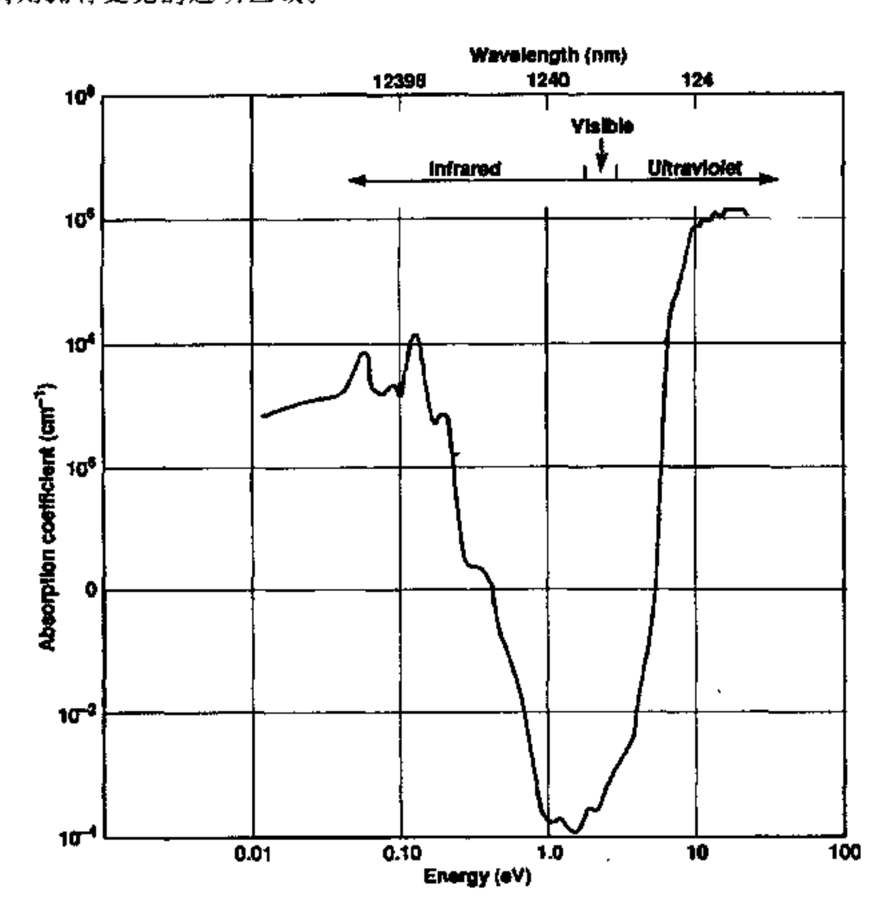



图 12-1 钠钙硅酸盐玻璃的吸收光谱(见 Bagley 等，1976)

• p. 624 •

透过长度为 $l$ 的样品后，光的强度 $I$ 由 Lambert-Beer 定律给出：

$$I = I_0 \exp(-\alpha l) \qquad (12\text{-}1)$$

其中，$I_0$ 是入射光强度，$\alpha$ 是吸收系数。正如图 12-1 所证实的那样，一种玻璃在整个光谱区域的吸收系数变化范围可达许多数量级。超纯玻璃在紫外区域的吸收系数为 $10^6 cm^{-1}$，

而近红外区域的吸收系数小于 $10^{-4}cm^{-1}$。

位于图 12-1 中的短波长区域的基本吸收边可用吸收系数来描述：

$$\alpha_{UV}(\omega) = \alpha_0 \exp\{-\sigma[E_g(T) - \hbar\omega]/k_B T\} \qquad (12\text{-}2)$$

其中，$\alpha_0$，$\sigma$ 以及与温度有关的能隙 $E_g$ 是和频率 $\omega$ 无关的拟合参数。这个名为 Urbach 规则(Urbach，1953)的经验方程已被实验很好地验证(例子见 Mohler 和 Thomas，1980)。Sigel(1977)评述过许多不同玻璃的紫外吸收边以及吸收边和成分的关系。氧化物玻璃中，非桥氧的激发比桥氧的激发所需能量低，所以多组分硅酸盐玻璃较简单石英玻璃的吸收边移向较长波段。从光电子能谱可以分辨出桥氧和非桥氧原子，在磷酸盐玻璃中，可以分辨出双键氧原子(Bruckner 等，1980)。对氧化硅、碱硅酸盐和铝硅酸盐玻璃的研究显示，按 Li-Na-K-Rb-Cs 的顺序，其非桥氧 1s 线的结合能逐渐降低，与此相对应，其紫外吸收边移向长波(Smith 和 Cohen，1963)。

固体中长波长吸收边来源于谐波和基频振动模式组合带的多声子激发，它们也能用与方程(12-2)相类似的对能量的指数关系来拟合(Bendow，1973，1977)：

$$\alpha_{IR}(\omega) = \alpha_0[N(\omega_0) + 1]^{\omega/\omega_0} \cdot [N(\omega) + 1]^{-1}\exp(-C\omega) \qquad (12\text{-}3)$$

其中，$N(\omega)=[\exp(\hbar\omega/k_B T)-1]^{-1}$，$\omega_0$ 是平均光声子频率，$C$ 为表征振动非谐性的材料常数。玻璃中的最高振动频率一般与网络形成体有关，例如硅氧四面体 $SiO_4$。振动频率取决于力常数 $F$ 的强度和组分离子的约化质量 $\mu$，$\mu=m_1m_2/(m_1+m_2)$，且 $F$ 和 $\mu$ 所起的作用相反。经验发现，振动频率服从 Szigeti 方程(Szigeti，1950)：

$$\omega = (F/\mu)^{1/2}/2\pi c \qquad (12\text{-}4)$$

由于键强度和约化质量的变化，相对于硅酸盐玻璃，锗、锑酸盐玻璃或重金属(Zr，Hf)氟化物玻璃的红外吸收移向长波。与此相似，按 As-S<As-Se<As-Te 的顺序，硫系玻璃的吸收边移向长波。

• p. 625 •

图 12-1 中紫外和红外区域之间的超低吸收只能在超纯玻璃中才能得到，这一区域的吸收由原料中痕量(<<1ppm)铁和过渡或后过渡族杂质的存在决定，也由空穴或电子俘获形成的色心和玻璃网络振动的较高阶谐波决定。水经常以 $OH^-$ 基团的形式存在于玻璃中，在 3μm 附近产生强基频吸收，在整个近红外区域引起其它弱的谐波和组合吸收带(Bartholomew，1982)。铂金坩埚中熔炼的玻璃也可能含有离子性铂，引起一伸展至可见光区域的吸收带。

对大部分的光学玻璃，在感兴趣的波长范围内，吸收系数达到小于 $10^{-2}cm^{-1}$就足够了。而对于激光玻璃，在激发波长，由杂质引起的吸收系数通常保持小于 $10^{-3}cm^{-1}$。与此相比，对光通讯用的超低损耗玻璃纤维(见第 15 章)，在近红外区域已取得了小于1dB/km 的低损耗，相应的吸收系数约为 $10^{-6}cm^{-1}$。

### 12.2.2 折射

单色辐射折射率 $n$ 是指光在真空中传输速度与其在介质中的传输速度之比，即 $n=c/v$。对吸收性介电材料，在吸收波长 $\lambda$ 处的折射率为复数，由下式给出：

$$\boldsymbol{n}^* = n - \mathrm{i}k \qquad (12\text{-}5)$$

其中，消光系数 $k$ 通过式 $k=\alpha\lambda/4\pi$ 和吸收系数 $\alpha$ 相关。真空中光的传输速度与波长无关，

但在传输介质中，光速及折射率随波长变化。采用经典振子模型，可以用下式来描述由单位体积中含有 $N$ 个原子系统的吸收而引起的折射率

$$n^* - 1 = \frac{Ne}{m\varepsilon_0}\sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + \mathrm{i}\gamma_j\omega} \tag{12-6}$$

其中，$\varepsilon_0$ 是介电常数。$f$ 为振子强度，无量纲，求和包括所有对吸收有贡献的频率为 $\omega_j$、线宽为 $\gamma_j$ 的振子(Born 和 Wolf，1980)。将方程(12-6)分解为实部和虚部，可得

$$n^2 - k^2 = 1 + \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0}\sum_j \frac{f_j(\omega_j^2 - \omega^2)}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_j^2} \tag{12-7}$$

和

$$2nk = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0}\sum_j \frac{f_j\omega_j\gamma_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_j^2} \tag{12-8}$$

图 12-2 给出了简单情况下折射率的一般波长色散关系。其中，$\lambda_1$ 和 $\lambda_2$ 代表两个有效振子波长，分别对应于紫外和红外吸收带。

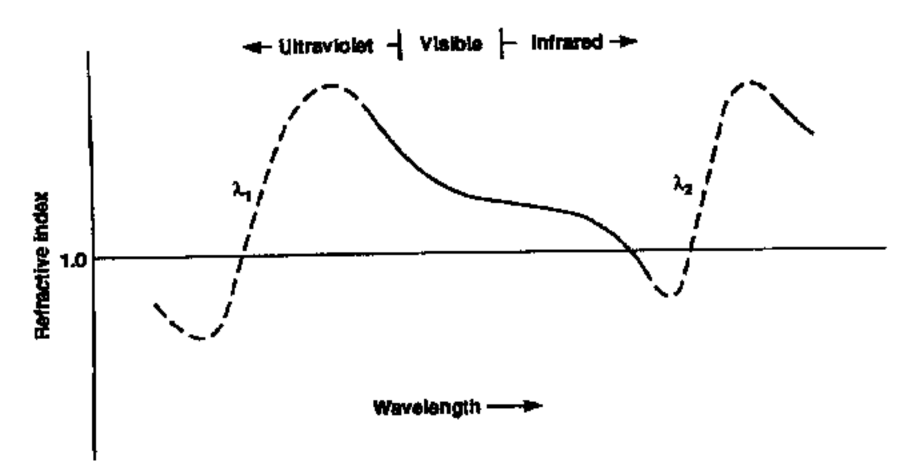



图 12-2　光学玻璃的色散示意图，虚线表示强吸收区域

在远离吸收带的区域，$k \approx 0$，方程(12-7)可简化为

$$n^2 - 1 = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0}\sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2} \tag{12-9}$$

这种情况下，折射率对波长的依赖关系常用 Sellmeier 关系表示

$$n^2(\lambda) - 1 = \sum_{j=1}^{m} \frac{A_j\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2} \tag{12-10}$$

其中，$A_j$ 和 $\lambda_j$ 分别为第 $j$ 吸收带的有效强度和平均波长，对所有红外和紫外吸收带求和，材料的静态介电常数 $\varepsilon$ 等于 $n^2$，对 $\omega=0(\lambda=\infty)$ 的情况，$n$ 由方程(12-9)给出。

• p. 626 •

其它一些涉及更多物理上有意义的表象参数也能用来描述 $n$ 对波长的依赖关系。适合电子贡献的双参数 Sellmeier 表达式和适合晶格贡献的单参数渐近表达式具有如下形式：

$$n^2 - 1 = E_dE_0/(E_0^2 - \hbar^2\omega^2) - E_l^2/\hbar^2\omega^2 \tag{12-11}$$

其中，$E_0$ 是平均电子能隙，$E_d$ 是电子振子强度或色散能，$E_l$ 是晶格振子强度，这一表达式能满意地用于许多晶态和非晶态材料(Wemple，1973，1977)。$E_0$ 用基本能隙标度，是键长

$d$ 的函数，即 $E_0 \propto d^{-s}$，其中，$2<s<3$。宏观振子强度 $E_d$ 通过下式与阳离子配位数、阴离子价态和电离度相关

$$E_d = f n_e Z_a (N_A d^3) \tag{12-12}$$

其中，$n_e$ 是每个阴离子包含的价电子数(通常 $n_e=8$)，$Z_a$ 是阴离子价态，(氧化物为 2，氟化物为 1)，而 $N_A$ 是阴离子数密度。晶体和玻璃的归一化振子强度不受无序状态的影响。这表示键长基本保持不变，说明依赖化学键的光学性质对长程有序的缺乏并不敏感，这和把玻璃看作松散堆积的晶体模型相吻合，在这一模型中，基本分子单元($SiO_4$，$PO_4$，$BO_3$ 等)内化学键并不发生重要变化，$E_d$ 也几乎和 $E_0$ 无关。方程(12-11)中的晶格能 $E_l$ 约为 0.1eV，在短波长区，它的作用可以忽略。

在方程(12-11)的简化形式中，$E_d$ 和 $E_0$ 代表吸收带能量和振子强度的加权平均，对于选定的光学玻璃($n$ 值范围为 1.46—1.81)，$n$ 值的变化和带隙能量 $E_0$ 的变化相关(DiDomenico，1972)。$E_d$ 几乎不随玻璃成分变化。对大部分的二元、三元和更复杂的镧系硅酸盐玻璃，$E_d \approx 15\text{eV} \pm 10\%$(Wemple，1973)，镧系和混合氧化物玻璃的 $E_d$ 值较大可归因于配位数的变化。

• p. 627 •

*成分依赖关系：加和性*

固体的物理性质可分为两类：(1) 结构敏感型——指那些依赖于长程有序而对成分依赖很弱的性质；(2) 化学键敏感型——指那些受相邻组分离子的性质、局域排列和相互作用控制而不依赖于远程有序结构的性质。结构敏感型性质有诸如热导率和电导率、断裂强度和屈服点等断裂特性、声衰减、介电、铁磁和其它损耗性质。从晶体到非晶体，这些性质变化很大。化学键敏感型性质有热膨胀、比热、比体积、弹性和光弹系数、带隙和折射率，它们强烈依赖于材料成分。但是，从晶体到非晶体，这些性质的数值变化很小。

在一定范围内，玻璃的结构敏感型性质可以看作是材料各组分性质的简单混合，各组分材料独立地对总性质作出贡献，所以，玻璃的某一性质 $P$ 可用如下的加和公式表达：

$$P = a + \sum_{i=1}^{N} b_i x_i \tag{12-13}$$

其中，$a$ 是依赖于某些其它性质或工艺的常数，$N$ 是组分数目，$x_i$ 是各组分的重量或摩尔分数，$b_i$ 是由实验决定的组分 $i$ 的因数，$b_i$ 在任意给定的玻璃形成体内改变，不同的玻璃形成体也不同。在此简单线性关系有效的整个区域，如果进行了足够的测量确保 $b_i$ 的准确性，方程(12-13)可提供一种选择和调节玻璃组分以获得理想性质的有效方法(Volf，1988)。这一方法的早期和经典例子是 Winkelmann 和 Schott(1984)在玻璃密度方面的工作。对于组分的较大改变，方程(12-13)能被扩展到包含非线性项(Huff 和 Call，1973)。

玻璃的折射率和色散也能用方程(12-13)所示的加和关系来描述(Huggins 和 Sun，1943，Goldstein 和 Sun，1979)。这是一种从化学组成来发现玻璃折射率和色散近似数值的有效方法。Morey(1954)引用了许多折射率与成分关系的实验研究。

玻璃的密度和折射率这类性质也用由 ESCA 研究确定的桥氧和非桥氧比例来表述(Jen 和 Kalinowski，1980)，该比例对玻璃结构有直接的影响，所以它比简单的玻璃组分更具物理意义。

### 12.2.3 反射

如图 12-3 所示，当一束通量为 $\Phi$ 的光通过折射率为 $n'$ 的介质入射到折射率为 $n$ 的玻璃时，光的一部分被反射，一部分被折射。根据 Snell 定律，对反射光，$\theta'_1=\theta_1$，对折射光，$n\sin\theta_2=n'\sin\theta_1$（Born 和 Wolf，1980）。光的反射量是其入射角的函数，对光从光疏介质向光密介质入射，且 $\theta_1$ 接近掠射角时，反射率变得非常高；如果 $n>n'$，$\theta_2<\theta_1$，光向法线折射；如果 $n'>n$，在由 $\sin\theta_c=n/n'$ 决定的临界角入射时，光被完全反射。

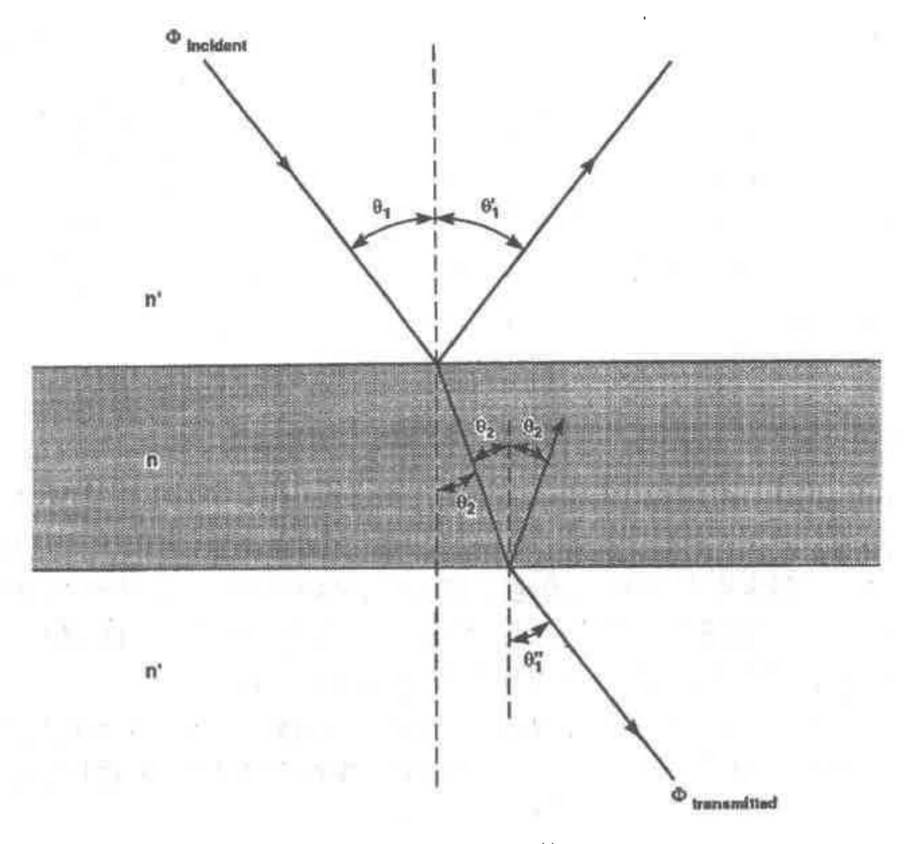



图 12-3 光在材料界面的反射、折射和透射（$n'<n$）

• p. 628 •

反射、折射、吸收和散射使光偏振化。在由式 $n/n'=\tan\theta_P$ 决定的布儒斯特角 $\theta_P$，只有偏振方向垂直于入射平面的光成分才被反射，光强是平面偏振的。在其它入射角，反射光是混合偏振的。如果玻璃表面对平面偏振光传输方向成布儒斯特角取向，则光将在玻璃中无反射损耗地传播。

反射率对波长和入射角的依赖关系式（Fresnel 定律）很复杂，特别是在靠近吸收带的区域（Born 和 Wolf，1980）。应用 Kramers-Kronig 分析（Powell 和 Spicer，1970），材料的折射率和吸收系数可以根据在红外和紫外吸收边之外宽广的波长范围反射率的积分数据推导出来。

对垂直入射的情形，光在空气中被玻璃反射的分数由 Fresnel 反射率决定

$$r=\frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \tag{12-14}$$

对折射率 $n=1.5$ 的玻璃，在 $k=0$ 的透明区域，这一数值减少至 $r=4\%$。当同时考虑入射面和出射面的多次反射时，透射光分数可通过下面的反射因子给出：

$$R = \frac{2n}{n^2+1} \tag{12-15}$$

对高折射率玻璃，Fresnel 反射损耗变得非常大。

· p. 629 ·

除了示于图 12-3 中的光谱反射外，透射光能量也可能由于漫反射而减少，漫反射主要由粗糙或不规则的入射和出射表面以及玻璃内部的缺陷引起。

### 12.2.4 散射

图 12-3 所示的透射光能量因为吸收、反射和散射引起的总损耗而相对于入射光能量有所降低。玻璃中的光散射在性质上可以是非本征或本征的。前者包括不连续的散射中心，如生产过程中产生的气泡、夹杂物、杂质和裂纹。后者包括由固体密度、温度和成分波动引起的瑞利散射和由介电常数的传播波动引起的布里渊散射，自发和受激拉曼散射和布里渊散射涉及光频声子、声频声子和非线性光学过程(Shen，1984)。

散射过程也可以通过活性中心的尺寸和吸收率来区分(Van de Hulst，1957)。瑞利散射是由比光波长还小的散射中心引起的，与 $\lambda^{-4}$相关。随着粒子尺寸的增大，前向散射增强，与 $\lambda^{-2}$相关(Rayleigh-Gan 散射)。当散射中心的尺寸可以和光波长相比拟时，将发生 Mie 散射。对尺寸≥10nm 的中心，玻璃中的散射变得肉眼可见；含有大量尺寸约 100nm 散射中心的玻璃看起来模糊不清；含有大量尺寸≥1000nm 的散射中心玻璃通常是不透明的。

能衍射光的胶体粒子(晶体)——丁达尔效应——也引起光散射，散射光的颜色随胶体粒子尺寸而变化。这种粒子尺寸性质常用来在玻璃中获得理想特征颜色，如在金红宝石玻璃中。

本征散射光的光谱由频率不变的中心瑞利线和频率偏离的布里渊线组成，Schroeder 对其理论和实验都作过评述(1977)。中心线和总的布里渊线的强度之比由朗道-普拉泽克比 $R_{LP}$确定。在波长 $\lambda$ 和温度 $T$ 下，散射损耗系数 $\alpha_s$ 由下式给出：

$$\alpha_s = \alpha_B(R_{LP}+1) \tag{12-16}$$

其中，

$$\alpha_B = \frac{8\pi^3}{3}\frac{k_BT}{\lambda^4}\frac{n^8p_{12}^2}{\rho v_1} \tag{12-17}$$

方程(12-17)中，$p_{12}$是纵向弹光常数(见 12.2.5 节)，$v_1$ 是纵向声速(Pinnow 等，1973)。当温度处于密度波动被冻结所处的假想温度 $T_f$(接近玻璃转变温度 $T_g$)时，相似的表达式可适用于瑞利散射。

诸如 $SiO_2$ 这类单组分玻璃的光散射损耗是很小的，由与无规则分子结构相关的微观密度波动控制。因为额外的浓度波动，多组分玻璃和混合物中损耗通常较大。以简单的二元碱金属硅酸盐玻璃为例，散射损耗与玻璃组成关系的研究显示，随着碱金属氧化物分子量的降低，密度波动下降，因此由低原子序数阳离子组成的玻璃能降低散射损耗。由于 $T_f>T$，瑞利散射比布里渊散射大，对简单组分玻璃，$R_{LP}$约为 20。

· p. 630 ·

对光学纤维,超低损耗极为重要,其散射损耗一直被广泛研究。对这类材料,当吸收被成功地降低后,散射是主要的损耗来源。对大部分的块体光学和激光玻璃,由非本征缺陷和杂质吸收引起的损耗通常比本征散射损耗要大。

### 12.2.5 光弹性质

尽管通常认为玻璃是各向同性材料,但在应力作用下,它也发生双折射。光弹性质描述弹性变形对折射率的影响,它们引起光波阵面的畸变,压光和弹光系数分别决定应力和应变的作用。通常,一种材料可拥有 36 个独立的压光或弹光常数,但因为玻璃是各向同性材料,其压光和弹光效应各仅有 2 个独立的常数。

对光偏振方向平行或垂直于应力线的情况,由应力 $\sigma$ 引起的折射率变化 $\Delta n$ 由下式计算:

$$\Delta n = \Delta n_{\parallel} - \Delta n_{\perp} = \frac{n^3}{2}(q_{11} - q_{12})\sigma \tag{12-18}$$

其中 $q$ 为压光常数,$q_{44}=q_{11}-q_{12}$,由均匀静压力 $P$ 引起的折射率变化

$$\Delta n = n^3(q_{11}+q_{12})P/2。$$

包含光弹常数 $p$(Pockels 系数)的相应关系式描述玻璃中折射率和应变状态的变化,$p$ 和 $q$ 的关系式为

$$p_{11} = c_{11}q_{11} + 2c_{12}q_{12} \tag{12-19a}$$

和

$$p_{12} = c_{11}q_{12} + c_{12}(q_{11} + q_{12}) \tag{12-19b}$$

其中 $c$ 为弹性刚度常数,存在关系 $p_{44}=(p_{11}-p_{12})/2$。

许多光学玻璃的光弹常数都已测量过(Schaefer,1953;Waxler,1971),并作为玻璃成分的函数加以研究。对二元和三元硅酸盐玻璃,光弹常数(通过布里渊线的偏移测定)对成分的依赖关系与基质玻璃中碱金属氧化物含量的改变(Schroeder,1980)导致离子重叠程度和共价键性的不同密切相关。

应力光学系数

机械应力,不管是玻璃制造过程中产生或外部施加的,还是温度波动引起的,都将改变折射率。对长度为 $l$ 的样品,由应力双折射引起的光程 $S$ 的改变量 $\Delta S$ 为:

$$\Delta S = \Delta nl = Kl\sigma \tag{12-20}$$

从方程(12-18)开始,应力光学系数 $K$ 定义为

$$K = \frac{n^3}{2}(q_{12} - q_{11}) \tag{12-21}$$

Pockels(1903)是研究应力光学效应的第一人,其研究包括铅硅酸盐玻璃的 $K$ 值随 PbO 含量的变化规律。研究发现,$K$ 随 PbO 含量增加而减小,在 PbO 含量约为 75wt%时,$K$ 为零,在更高 PbO 含量时,$K$ 变为负值。

· p. 631 ·

好几项研究致力于降低氧化物和氟氧化物玻璃的应力光学系数(Tashiro,1956;Galant,1979)。研究结果表明,为了降低 $K$ 值,玻璃成分中应含有易极化的阳离子(如

$Cs^+$,$Tl^+$,$Ba^{2+}$,$Pb^{2+}$,$La^{3+}$)和不易极化的阴离子(如 $F^{-2}$)。加和法则也被用来估算 $K$ 值(Nissle 和 Babcock,1973),该法则对处于组分空间相邻区域的玻璃的 $K$ 值估计十分有效。含有碱金属、碱土金属和其它氧化物成分的硅酸盐和磷酸盐玻璃的部分应力光学系数已经整理成表(Shchavelev 等,1978)。

双折射随温度和波长而改变,通过应用一个涉及紫外和红外频率的经验表达式,$K$ 值在很宽波长范围内的波长色散关系能够被拟合出来(Sinka,1978)。

### 12.2.6 热光性质

对透过玻璃的强光的部分吸收或激光玻璃中的光泵浦将在玻璃中产生温度梯度和应力。激光材料中的热致光学畸变一直是很多理论和实验研究的课题(见 Quelle,1966;Riedel 和 Baldwin,1967)。由于热膨胀和折射率随温度变化,光通过玻璃的光程将随温度发生变化,并由下式给出:

$$dS/dT = (n-1)\alpha + dn/dT \equiv W \tag{12-22}$$

其中,$\alpha$ 为线性热膨胀系数,$W$ 是用来定义热光效应的三个系数之一。在给定波长,由热膨胀和吸收对温度依赖关系的漂移引起的折射率变化由下式给出:

$$dn/dT = \partial n/\partial T - \beta\rho\partial n/\partial\rho \tag{12-23}$$

其中,$\partial n/\partial T$ 是在恒定密度 $\rho$ 下的折射率变化,$\beta$ 是立方膨胀系数,因为 $\partial n/\partial T$ 和 $\partial n/\partial\rho$ 都为正值,$dn/dT$ 既可以是正值,又可以是负值。于是可以通过调整玻璃成分,使得由于热膨胀引起的光程变化被 $dn/dT$ 的负值所补偿。这样,玻璃的热光系数可以为正值、负值或零(Schaveler 和 Babkina,1970)。

激光棒中光泵浦引起的光学畸变同时影响沿轴向传播的径向和切向偏振光。对处于温度 $T_0$、半径为 $r_0$ 的激光棒,其对偏振方向平行或垂直于径向的光的折射率变化为

$$\delta n_r(r) = (P + Q/2)T_0[1-(r/r_0)^2] \tag{12-24a}$$

和

$$\delta n_\theta(r) = (P - Q/2)T_0[1-(r/r_0)^2] \tag{12-24b}$$

其中,两个另外的热光系数 $P$ 和 $Q$ 定义为

$$P = \frac{dn}{dT} - \frac{n^3\alpha E}{4(1-\mu)}(q_{11} + 3q_{12}) \tag{12-25}$$

和

$$Q = \frac{n^3\alpha E}{4(1-\mu)}(q_{11} - q_{12}) = \frac{\alpha EK}{2(1-\mu)} \tag{12-26}$$

系数 $P$ 可以是正值或负值。对硅酸盐、磷酸盐和氟磷酸盐玻璃的研究(Shchavelev 等,1976)表明,$P$ 的范围大约在 $40\times10^{-7}K^{-1}$ 到 $-25\times10^{-7}K^{-1}$。因为方程(12-26)中的 $E$ 和 $\mu$ 均为正值,所以 $Q$ 的符号一般由应力光学系数 $K$ 决定,正如 12.2.5.1 节所讨论的那样,通过组分变化,一些玻璃的 $K$ 值能调整为零,从而使 $Q$ 值也为零。

• p. 632 •

包括 $W$,$P$,$Q$ 的所有系数和模量的大小,都在不同程度上取决于玻璃成分和温度。理论上讲,通过玻璃性质的适当组合,在非均匀温度分布存在的情况下,可以不使光学畸变发生。即使不能得到理想的绝热玻璃,也可以通过成分控制来减小光学玻璃中的热光畸

变。

### 12.2.7 磁光性质

当介质的左旋和右旋偏振光折射率 $n_+$ 和 $n_-$ 不相等时，光的偏振方向将发生旋转。外加磁场或磁化引起的基态或激发态能级分裂产生的不均匀性是磁光旋转的微观起源。磁光效应用介电张量元素描述(Zeiger 和 Pratt，1973)。当磁矢量平行于光传播矢量时，可测量的光学量为

$$\Theta_F = \frac{\pi}{\lambda}(n_+ - n_-)l \tag{12-27}$$

和

$$\Psi_F = \frac{\pi}{\lambda}(k_+ - k_-)l \tag{12-28}$$

其中，$\Theta_F$ 为法拉第旋转角(也称作磁光旋转或磁圆双折射)，$\Psi_F$ 是法拉第椭圆率或磁圆二色性(MCD)。如果旋转方向和产生磁场的线圈中的电流方向一致，则旋转方向为正。当磁化矢量垂直于光传播方向矢量时，可测量的光学量为

$$\Theta_L = \frac{2\pi}{\lambda}(n_\parallel - n_\perp)l \tag{12-29}$$

$$\psi_L = \frac{2\pi}{\lambda}(k_\parallel - k_\perp)l \tag{12-30}$$

其中，$\Theta_L$ 是线性磁双折射(也叫 Voigt 和 Cotton-Mouton 效应)，$\Psi_L$ 为线性磁二色性。

$\Theta_F$，$\psi_F$，$\Theta_L$ 和 $\psi_L$ 4 个量通常通过透射实验测量，尽管法拉第旋转在吸收和非吸收区域都能发生，但磁圆二色性仅在吸收区域发生。在强吸收区域，用磁化克尔效应来进行反射测量也是可能的(12.2.8 节)。非对角介电张量元素的实部和虚部也通过 Kramers-Kronig 变换而相互联系。所以法拉第旋转可通过磁圆二色性测量来计算。在吸收带附近的法拉第和磁圆二色性测量可以提供关于顺磁离子的基态和激发态以及带内和带间跃迁的信息(Buckingham 和 Stephens，1966)。

对法拉第效应，光偏振平面的旋转由下式给出：

$$\Theta_F = Vl\boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \tag{12-31}$$

其中，$\boldsymbol{H}$ 是外加磁场强度，$\boldsymbol{\varepsilon}$ 是光传播方向的单位矢量，比例常数 $V$ 是 Verdet 常数。根据右旋和左旋偏振光的电极化率 $\chi$，

$$\Theta_F = \frac{4\pi^2}{\lambda}\left[\frac{(n^2+2)^2}{n}\right](\chi_+ - \chi_-)l \tag{12-32}$$

· p. 633 ·

方程(12-32)中方括号中的项为 Lorentz-Lorenz 模型推导出来的局域场修正项。对单位体积含有 $N$ 个原子的系统，极化率可由 Kramers-Kronig 色散关系(Zeiger 和 Pratt，1973)给出

$$\chi_\pm = Ne^2\sum_{a,b}\frac{\rho_a}{(E_a - E_b)}|\langle b|x \pm iy|a\rangle|^2 \tag{12-33}$$

这里求和是对所有基态 $a$ 和激发态 $b(E \gg k_BT)$ 之间的跃迁。这些跃迁通过 Boltzmann 因子 $\rho_a$ 加权。尽管方程(12-33)涉及电偶极子跃迁矩阵元素，它能被推广为包括所有跃迁类

型。联合方程(12-32)和(12-33),法拉第旋转的量子力学表达式为

$$\Theta_F=\frac{4\omega^2N}{\pi}\left[\frac{(n^2+2)^2}{n}\right]\cdot\frac{\exp(-\hbar\omega_a/k_BT)}{\sum_a\exp(-\hbar\omega_a/k_BT)}\cdot\sum_{a,b}\frac{[\langle a|X|b\rangle\langle b|Y|a\rangle]}{\omega^2-\omega_{a,b}^2}l \quad (12\text{-}34)$$

其中,$\omega_a$ 为基态分裂频率,$\omega$ 是光的频率,$\omega_{ab}$是基态和激发态频率差,$X$ 和 $Y$ 为电偶极矩动量的分量,频率 $\omega_a$ 由磁场决定,所以,在 $\Theta_F$ 与 $H$ 为线性关系的小场范围内,Verdet 常数为 $\omega,T$ 和 $n$ 的函数。

Becquerel(1897)推导的反磁材料 Verdet 常数的经典方程为

$$V_{dia}=-\frac{e\lambda}{2mc^2}\cdot\frac{dn}{d\lambda} \quad (12\text{-}35)$$

如果在磁光反常时引入乘积因子 $\gamma$,这一表达式适合大部分材料(Serber,1932)。$\gamma$ 因子随材料中化学键的性质而改变,它在离子键占主导的材料时接近于 1,对强共价键的金刚石为 0.28。一般说来,一种材料的折射率越高,其反磁 Verdet 常数越大。但是,如果将 $V$ 作为阿贝数的函数作图,可以得到更好的相互关系(Cole,1950)。对相似的玻璃,通过将 $V$ 常数作为其它部分色散的函数作图可以在给定波长得到其 Verdet 常数的满意估计值。

因为色散 $dn/d\lambda$ 对波长的依赖关系和磁光反常乘积因子 $\gamma$,波长接近基本吸收边时,$V_{dia}$将增大。从方程(12-34)中量子力学表达式推导出的反磁项对频率的依赖关系具有如下形式:

$$V_{dia}=16\pi^4\omega^2N\sum_b\frac{C(a,b)}{(\omega^2-\omega_{a,b}^2)^2} \quad (12\text{-}36)$$

其中,$C(a,b)$是基态和激发态间跃迁动量的函数,反磁材料的 Verdet 常数仅表现出小的温度依赖关系,在长波极限($\lambda\gg\lambda_{ab}$),它随 $1/\lambda^2$ 而变。

• p. 634 •

当材料中存在顺磁离子时,它们对法拉第旋转的贡献由方程(12-34)给出,其中 $N$ 为顺磁离子的数目,$\omega_{ab}$是离子的电子跃迁频率。各种过渡金属离子都发生法拉第旋转,铁族和镧系元素的磁光效应研究得最为透彻(Buckingham 和 Stephens,1966)。顺磁 Verdet 常数由下式给出:

$$V_{para}=\frac{4\pi^2\omega^2}{3ch}\cdot\frac{NgJ(J+1)\beta}{k_BT}\cdot\sum_{a,b}\frac{C(a,b)}{\omega^2-\omega_{ab}^2} \quad (12\text{-}37)$$

其中 $g$ 是 Lande 因子,$J$ 是基态总角动量量子数,$\beta$ 是波尔磁子。在长波极限,$V_{para}$也随 $1/\lambda^2$变化。除非在极低温度,$V_{para}$和温度成反比。

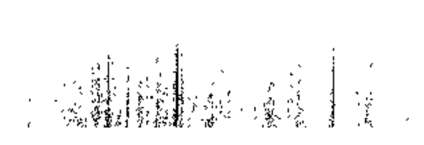
所有玻璃都表现出反磁法拉第旋转,然而,当顺磁离子的含量足够高时,顺磁法拉第效应能够占据主导地位。因为反磁和顺磁效应产生相反的旋转,净的 Verdet 常数符号能随顺磁离子含量而改变。稀土掺杂的硅酸盐玻璃的 Verdet 常数与波长和离子浓度的关系如图 12-4 所示。

### 12.2.8 非线性光学性质

频率为 $\omega$ 的外部光电场 $E$ 在介质中诱导产生的极化度 $P$ 可用幂级数来表示:

$$\begin{aligned}P(\omega)&=\boldsymbol{P}^{(1)}+\boldsymbol{P}^{(2)}+\boldsymbol{P}^{(3)}+\cdots\\&=\chi^{(1)}(\omega)E(\omega)+\chi^{(2)}(\omega=\omega_1+\omega_2)E(\omega_1)E(\omega_2)\end{aligned}$$





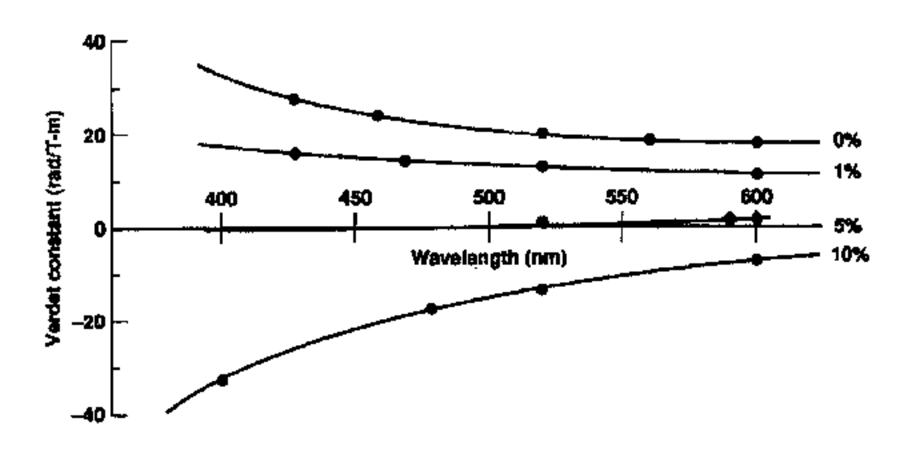



图 12-4　4.2K 温度下不同 $Ho_2O_3$ 含量的钠硅酸盐玻璃的法拉第旋转(Collocott 和 Taylor,1978)

$$+\chi^{(3)}(\omega=\omega_1+\omega_2+\omega_3)E(\omega_1)E(\omega_2)E(\omega_3)+\cdots \tag{12-38}$$

其中,复介电极化率 $\chi^{(n)}$ 是 $(n+1)$ 阶张量,和材料的微观(电子和原子核)结构相关(Bloembergen,1965;Shen,1984)。传统或线性光学只考虑一阶项 $\chi^{(1)}$,线性折射率 $n_0$ 和线性吸收系数 $k$ 与 $\chi^{(1)}$ 的实部和虚部成比例(Born 和 Wolf,1980)。在无吸收的区域,$n^2-1=4\pi\chi^{(1)}$。

· p. 635 ·

二次谐波的产生和电光效应都可以用方程(12-38)中的二次非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 来描述。第一步,产生一光学信号,其频率为入射光场频率的二倍,即 $\omega_1=\omega_2,\omega=2\omega_1$;第二步,这一光学信号在强直流电场下发生改变,产生的信号和入射光信号的频率相同,即 $\omega_2=0$,$\omega=\omega_1$。后一步过程也可以根据折射率变化与直流电场的关系来描述。对不具有反转中心的材料,二次非线性项 $\chi^{(2)}$ 是很重要的。对于玻璃这类具有反转对称性的各向同性材料,不会产生二阶效应,尽管在中心对称材料中电四极矩、磁偶极矩和表面项也能产生弱的谐波。

对极化度的三阶贡献项可表示为

$$P_i^{(3)}(\omega_4)=\sum_{jkl}\chi_{jkl}^{(3)}(-\omega_4,\omega_1,\omega_2,\omega_3)\cdot E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)E_l(\omega_3) \tag{12-39}$$

其中,$E_j$,$E_k$ 和 $E_l$ 是三个独立作用的分电场,都有各自的频率($\omega_1,\omega_2,\omega_3$)和极化方向。因为涉及到三个引入的电场,可能产生许多不同的三阶非线性过程(Hellwarth,1977),涉及 $\chi^{(3)}$ 的过程包括三次谐波产生、拉曼和布里渊散射、自聚焦、光学相位共轭和大量四波混频过程。光学(交流)克尔效应是一种涉及到光频场的四波混频过程。在直流克尔效应中,调整的电场处在微波或更低的频率。拉曼和布里渊散射来源于 $\chi^{(3)}$ 的虚部,涉及到光与材料声波振动的相互作用。

非线性光学性质也与光频是否和材料中电子跃迁频率共振有关(Borrelli 和 Hall,1991)。共振的情况适合于运行频率处在基本吸收附近。光束的近共振部分被吸收将引起电子能量的重新分布、吸收波长的位移和折射率的变化。响应时间依赖于光场激发的载流子的弛豫时间。与吸收相关的热致非线性通常具有较长的弛豫时间,玻璃中非共振情况适合于远离任何基本吸收的波长,非共振光学非线性的主要起源是电子,表现出亚皮秒级的

响应时间和最小的热效应。但是，其非线性效应要比共振情况下小得多(Vogel 等，1991)。

当考虑光学克尔效应时，折射率和光强有关，并由下式给出：

$$n = n_0 + n_2 I \tag{12-40}$$

其中，$n_0$ 是线性折射率，$I$ 是入射光束的时间平均强度，$n_2$ 是非线性折射系数，由 $\chi^{(3)}$ 的实部推出。对各向同性介质和频率为 $\omega$ 的线偏振单色光束，

$$n_2 = \frac{480\pi^2}{n_0^2 c}\mathrm{Re}\chi_{1111}^{(3)}(-\omega,\omega,\omega,-\omega) \tag{12-41}$$

• p. 636 •

如果一束在玻璃中传输的高强光束具有非均匀空间分布，诱导折射率的空间变化将引起整个光束或小范围的自聚焦(或散焦，取决于 $n_2$ 的符号)(Bliss 等，1974)。受强度影响的折射率也将引起光脉冲峰值处的位相相对于前边缘或后边缘的延迟，这种自相位调制将产生一线性调频脉冲和脉冲光谱宽化(Stolen 和 Lin，1978)。取决于色散的符号，脉冲可能被扩展或压缩。另外，被称作孤子的非线性方程的某些解能够在形状上无任何变化地传输(Tomlinson，1988)。当光源处于较脉冲高功率激光更为恰当的功率水平时，可以在光纤中观察到上面这种非线性光学现象，因为光束压缩和低损耗传输使得较长的光程成为可能。

四种物理过程对自聚焦有贡献(Feldman 等，1973)：电子的——来源于围绕原子核的电子轨道的诱导变形(响应时间 $10^{-14}$—$10^{-16}$s)，核的——光诱导的核运动变化(响应时间约 $10^{-12}$s)，电致伸缩——电场诱导的应变(响应时间 $10^{-7}$—$10^{-9}$s)，以及热的——吸收引起(响应时间约 $10^{-1}$s)。核的贡献可以由拉曼光谱来确定，对许多玻璃，仅占总 $n_2$ 的三分之一(Heiman 等，1978)。

在直流克尔效应中，外加场诱导的双折射为

$$\Delta n_{\parallel} - \Delta n_{\perp} = \lambda B\langle E^2\rangle \tag{12-42}$$

其中，$B$ 为克尔常数，$\langle E^2\rangle$ 是调整电场强度的时间均方。$B$ 和 $\chi^{(3)}$ 的两个分量成正比，由下式给出：

$$B = \frac{8\times10^{-8}\pi}{3\lambda n_0}\left[\chi_{1111}^{(3)}(-\omega,\omega,\Omega,-\Omega) - \chi_{1221}^{(3)}(-\omega,\omega,\Omega,-\Omega)\right] \tag{12-43}$$

这里频率 $\Omega \ll \omega$(Borrelli 和 Hall，1991)。

$\chi^{(3)}$ 的虚部对双光子吸收起作用。对于上面的情形，一束强度为 $I$、沿 $z$ 方向传播的光，其衰减规律为

$$\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}z} = \alpha I - \beta I^2 \tag{12-44}$$

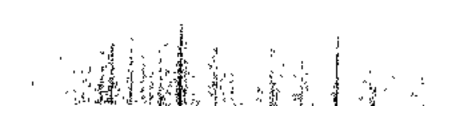
其中，$\alpha$ 是线性吸收系数，$\beta$ 是双光子吸收系数，由下式给出：

$$\beta = \frac{96\pi^2\omega}{n^2c^2}\mathrm{Im}\chi_{1111}^{(3)}(-\omega,\omega,\omega,-\omega) \tag{12-45}$$

用于定义 $n_2$ 和 $\beta$ 的 $\chi^{(3)}$ 分量的特定线性组合取决于几何形状。

和线性折射率在基本吸收处出现色散一样，在穿过双光子吸收区域时，非线性折射率也出现色散(Sheik-Bahne 等，1990)。因为线性吸收系数和折射率通过 Kramers-Kronig 变换而相互关联，所以由非线性效应引起的吸收系数变化可通过下式和折射率变化相互关连(Olbright 和 Peyghanbarian，1986)：





$$\Delta n(\omega) = \frac{c}{\pi}\int \frac{\Delta\alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}\mathrm{d}\omega' \tag{12-46}$$

*光致非线性*

玻璃曝光一段时间(从几秒钟到几小时)后,就可以观察到好几种非线性光学效应。在光纤中可以观察到包括折射率光栅和二次谐波产生的光致非线性现象。对于第一种效应,激光束被注入到光纤中以后,通过透射光束和光纤末端反射回来的反向传输光束相互作用可建立一稳定的波形图。这一强度光栅产生永久性光致折射率调制,它能被用作对入射光进行调制的 Bragg 光栅(Hill 等,1978)。用两束相干且重叠的激光产生的干涉波从侧面照射也能形成光栅,被称作 Hill 光栅。它们具有极强的波长选择性,能被用作窄带滤光器。使用四波混合几何配置,在三价稀土离子掺杂的块状玻璃中也能产生激光诱导折射率光栅(Behrens 等,1990)。永久光栅由玻璃中稀土格位处离子局域结构的变化引起,这种稀土离子局域格位结构变化是由激光激发后的非辐射弛豫释放的振动能量引起的。

• p. 637 •

宏观上玻璃是各向同性的,所以不能指望其由于二次非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 产生二次谐波。但是,Osterberg 和 Margulis(1986)发现,一根被波长为 1.06μm 的强激光辐射数小时后的光纤能产生非常强的二次谐波信号,信号的强度按辐照时间的指数规律增强。因为二次谐波光束能通过 $\chi^{(3)}$ 的周期性变化和输入光束进行相位匹配,所以可以得到相当高的转换效率(Stolen 和 Tom,1978)。光致折射率光栅和二次谐波产生仅在 Ge-P 和 Ge 掺杂的二氧化硅光纤中报道过。一般认为和 Ge 相关的缺陷在这些过程中起着很重要的作用,尽管这一现象的起因还没有从细节上了解清楚(Vogel 等,1991)。

### 12.2.9 发光和受激发射

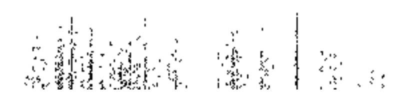
玻璃的发光可能来源于各种过渡金属离子(主要是铁族和镧系元素,这些元素拥有部分填充的电子壳层)、填充的电子壳层和过渡族后元素、半导体簇团、分子络合物、有机染料和缺陷或色心(Bamforth,1977;Hüfner,1978;Nassau,1986)。不管基质是玻璃或绝缘晶体,任何材料总的发光特征是相似的。玻璃中局部环境中格位到格位的变化引起能级的重新分布和辐射及非辐射跃迁几率的变化,光谱上表现为谱线的非均匀加宽,在时畴上则表现为激发态的非单一指数弛豫(Weber,1981)。和玻璃网络形成体相关的高频振动决定着激发态离子通过多声子发射的非辐射跃迁几率,所以,对硼酸盐、硅酸盐玻璃而言,其发射量子效率和发射荧光状态数要小于金属氟化物玻璃(Layne 等,1977)。

受激发射(激光行为)需要离子聚集发生反转。满足这一条件必须的重要特征示意在图 12-5 所示的能级图上。激光离子通过闪光灯或另外的激光器泵浦被激发,发生 1→4 的跃迁,紧接着快速弛豫到介稳能级 3,产生一相对于能级 2 的集居反转 $\Delta N=N_3-N_2$。从 3→2跃迁的增益系数由 $\sigma\Delta N$ 给定,其中 $\sigma$ 为受激发射截面。如果受激发射几率比激发态吸收 3→4 几率大,如果得到的增益比在发射波长处吸收和散射损耗及光学谐振腔的损耗大,就能得到激光振荡。

• p. 638 •

三价镧系离子具有的未填满 $4f^n$ 壳层的电子结构态提供了许多适合发生激光行为的能级系统。在晶体或玻璃中,所有 $4f^n$ 系离子都得到了激光。在许多情况下,还涉及到好几





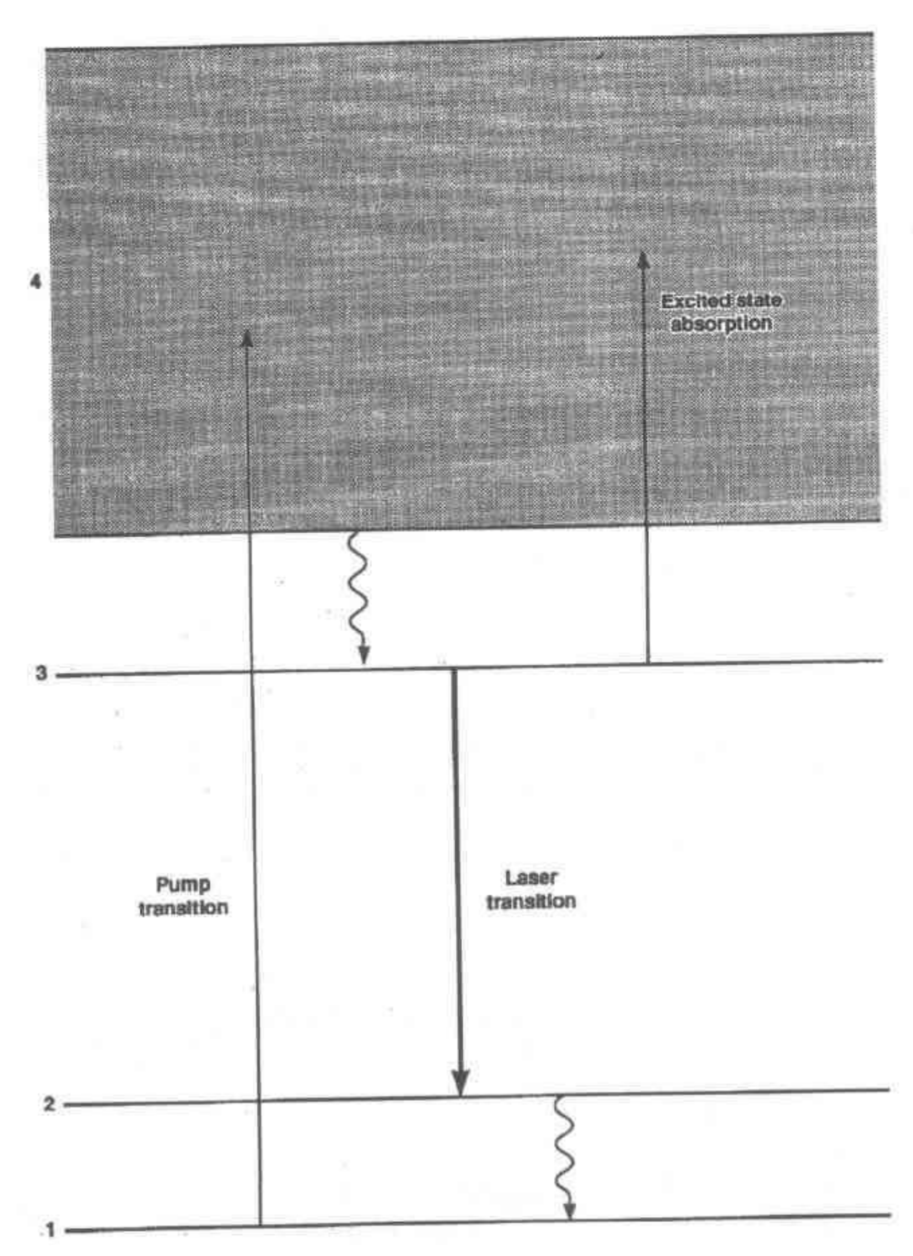



图 12-5　四能级激光行为的能级和重要跃迁的示意图。波纹线表示非辐射跃迁

种不同的跃迁过程(Weber，1991)。镧系离子很容易以满足用闪光灯泵浦的激光器要求的1mol%浓度掺入到大多数玻璃中。为了提高光泵浦效率，其它一些具有互补吸收带的离子作为荧光敏化剂也可能加入到玻璃中，对基质玻璃的要求包括在泵浦和激光波长具有良好的透明性。

· p. 639 ·

玻璃激光器总的性能取决于能量存储和输出的效率和极限。能量存储受离子吸收带与泵浦源、泵浦辐射的激发态吸收的光谱匹配、上能级的寿命和衰减效率的影响。能量输出速率和 $\sigma I/\hbar\omega$ 成正比，它受有效受激发射截面 $\sigma$ 和不致在玻璃中产生自聚焦或光损伤的光束强度 $I$ 限制。因为只有那些与激光波长共振的离子才能输出能量，所以在大信号或

饱和增益运行时，增益分布上将产生一个孔（光谱烧孔），使能量输出效率降低（Hall 等，1983）。

### 12.2.10 光损伤

和高峰值功率和高激光能流相关的及其强大的光电场将引起反射和透射光学元件的损伤（Wood，1990）。由于折射率受光强的影响，所以当一束具有非均匀空间分布的光通过玻璃时将产生自聚焦现象。如果不加以控制，整个光束或小范围的自聚焦将引发灾难性的破坏，形成气泡或沿光程方向的损伤轨迹。通过选用非线性折射率 $n_2$ 小的玻璃和控制光束分布的空间非均匀性可以使自聚焦减至最小。

强光与结构缺陷或化学缺陷的相互作用将在玻璃表面产生凹坑状的损伤，对折射率为 $n$ 的玻璃，因为在出射面和入射面的光强比例为 $4n^2/(n+1)^2$（Crisp 等，1972），所以在出射面的损伤阈值较低。表面损伤的积聚最终可能使得光学元件失效。

激光诱导损伤通常来源于玻璃的非本征性质，而不是本征性质。例如，在铂金坩埚中熔炼的玻璃有金属铂夹杂物的潜在问题。如果存在这类夹杂物，它们将吸光而被加热，在高能流下，吸光的夹杂物将气化，从而引起玻璃内部发生开裂。玻璃中大部分的铂是在熔制周期的早期阶段引入的，主要来源于玻璃表面的热梯度或其它非平衡条件引起的由 $PtO_2$ 蒸汽还原而成的金属 Pt。通过使用强氧化条件，可使小的金属铂粒被氧化并熔解在玻璃熔体中。尽管产生的离子性 Pt 将在玻璃中引入一个近紫外吸收带，但它通常比破坏性金属铂夹杂物更能被容忍。

## 12.3 光学玻璃

用于光学元件或眼镜的商品玻璃主要是无色的氧化物玻璃，它们能提供范围很广的折射、色散、比重和其它光、热和力学性质。

### 12.3.1 分类和表示方法

光学玻璃是根据它们的折射率和色散性质来表征和表示的。最常用的参数是玻璃在氦 d 线（587.6nm）或汞 e 线（546.1nm）波长处的折射率。在氢 F 线（486.1nm）和 C 线（656.3nm）波长处的折射率差 $n_F-n_C$ 称为平均色散或主色散。$(n_F-n_C)/(n_d-1)$ 称为相对色散。相对色散的倒数称为阿贝数 $\nu_d$。用六个数字来对光学玻璃进行表征：其中前三个数字代表省略了 1 的折射率 $n_d$；后三个数字代表小数点省略后的阿贝数 $\nu_d$。对 $n_d=1.5168$ 和 $\nu_d=64.17$ 的 BK7 硼酸盐玻璃，其表征符号为 517-642。这种六数字折射率阿贝数码是表征光学玻璃最为广泛有效的方法。

· p. 640 ·

$n_d>1.60$，$\nu_d>50$ 或 $n_d<1.60$，$\nu_d>55$ 的玻璃称为“冕牌”（K）玻璃，其它的玻璃称为“火石”（F）玻璃。这些字母和其它一些字母一起通常都包含在光学玻璃制造商的商品代码之中。光学玻璃中具有代表性的制造商代码、描述名称和主要的组成成分都在表 12-1（图 12-6）中（Gliemeroth，1983，Izumitani，1986；Marker 和 Sheller，1988）给出（括号中为随起源国家而改变的代码和一些替代码）。“轻”或“重”表示 PbO 或 $La_2O_3$ 之类的重金属氧

**表 12-1　光学玻璃的代号、类型和主要组成成分**

| 代号 | 玻璃类型 | 成分[a] |
| --- | --- | --- |
| FB | 氟铍酸盐玻璃 | $BeF_2$-$AF_3$-RF-$MF_2$ |
| FA | 氟铝酸盐玻璃 | $AlF_3$-RF-$MF_2$-(Y,La)$F_3$ |
| FP(FK) | 氟磷酸盐玻璃 | $P_2O_5$-$AlF_3$ RF $MF_2$ |
| FZ | 氟锆酸盐玻璃 | $ZrF_4$-RF-$MF_2$-(Al,La)$F_3$ |
| FK(FC) | 氟冕玻璃 | $SiO_2$-$B_2O_3$-$K_2O$-KF |
| BK(BSC) | 硼硅冕玻璃 | $SiO_2$($P_2O_5$)-$B_2O_3$-$R_2O$-BaO |
| PK(PC) | 磷冕玻璃 | |
| PSK(DPC,PCD) | 重磷冕玻璃 | $P_2O_5$-(B,Al)$_2O_3$-$R_2O$-MO |
| K(C) | 冕牌玻璃 | $SiO_2$-$R_2O$-(Ca,Ba)O |
| ZK(ZC,ZnC) | 锌冕玻璃 | $SiO_2$($B_2O_3$)-ZnO |
| BaK(BaC,LBC) | 钡冕玻璃 | $SiO_2$($B_2O_3$)-BaO-$R_2O$ |
| SK(DBC,BCD) | 重钡冕玻璃 | $SiO_2$-$B_2O_3$ BaO |
| SSK(EDBC,BCDD) | 超重钡冕玻璃 | |
| LaK(LaC,LaCl) | 镧冕玻璃 | $B_2O_3$($SiO_2$)-$La_2O_3$-ZnO-MO |
| LaSK | 重镧冕玻璃 | |
| LgSK | 特殊长冕玻璃 | $B_2O_3$-$Al_2O_3$-$MF_2$ |
| TiK | 钛冕玻璃 | $SiO_2$($B_2O_3$)-$TiO_2$-$Al_2O_3$-KF |
| TiF | 钛火石玻璃 | |
| TiSF(FF) | 重钛火石玻璃 | |
| KzF(CHD,SbF) | 短火石玻璃 | $SiO_2$-$B_2O_3$-$R_2O$-$Sb_2O_3$ |
| KzFS(ADF) | 重短火石玻璃 | $B_2O_3$($Al_2O_3$)-PbO-MO |
| KF(CF,CHD) | 冕火石玻璃 | $SiO_2$-$R_2O$-PbO-MO |
| LLF(BLF,FEL) | 超轻火石玻璃 | |
| LF(FL) | 轻火石玻璃 | |
| F(DF,FD) | 轻火石玻璃 | |
| SF(EDF,FDS) | 重火石玻璃 | |
| SFS | 特殊重火石玻璃 | $SiO_2$-$R_2O$-MO-$TiO_2$ |
| BaLF(LBC,BCL) | 轻钡火石玻璃 | $SiO_2$-$B_2O_3$-BaO-PbO-$R_2O$ |
| BaF(BF,FB) | 钡火石玻璃 | |
| BaSF(DBF,FBD) | 重钡火石玻璃 | |
| LaF(LaFL) | 镧火石玻璃 | $B_2O_3$($SiO_2$)-$La_2O_3$-MO-PbO |
| LaSF | 重镧火石玻璃 | |
| TaK | 钽冕玻璃 | $B_2O_3$-$La_2O_3$-(Gd,Y)$_2O_3$-(Ta,Nb)$_2O_5$ |
| TaF | 钽火石玻璃 | |
| TaSF | 重钽火石玻璃 | |
| NbF | 铌火石玻璃 | $B_2O_3$-$La_2O_3$-ZnO-$Nb_2O_5$ |
| NbSF | 重铌火石玻璃 | $B_2O_3$($SiO_2$)-$La_2O_3$-ZnO-(Ti,Zr)$O_2$ |

[a] R 和 M 分别代表一种或多种碱金属或碱土金属元素。

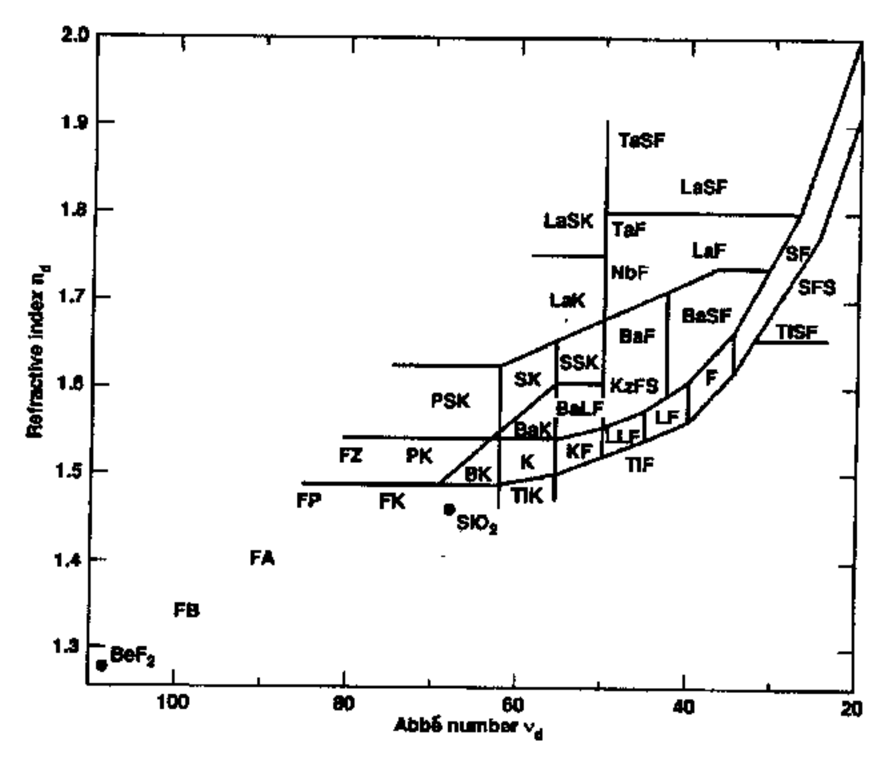



图 12-6　表 12-1 中的光学玻璃在折射率-阿贝数图中的位置

化物的相对含量，具有词头 U 或 IR 的玻璃代表扩展的透紫外或透红外玻璃。其它一些代码表示玻璃的特殊应用，如 LG 表示激光玻璃，FR 表示法拉第玻璃，AO 表示声光玻璃。

仅只有重金属氟化物和硫系玻璃少数几种非氧化物玻璃有商品出售。它们用制造商的名称来定名，如果成分简单，也可用成分来定名。

· p. 641 ·

### 12.3.2　透过率

玻璃在真空紫外和中红外区域是光学透明的。图 12-7 和 12-8 给出了典型光学玻璃的紫外和红外吸收边变化。这些图中的光学透过率取决于玻璃的吸收、反射、散射与波长的关系。光学玻璃的透过率通常给出校正反射损耗后的内部透过率 $T_i$，$T_i=T/R$，其中 $R$

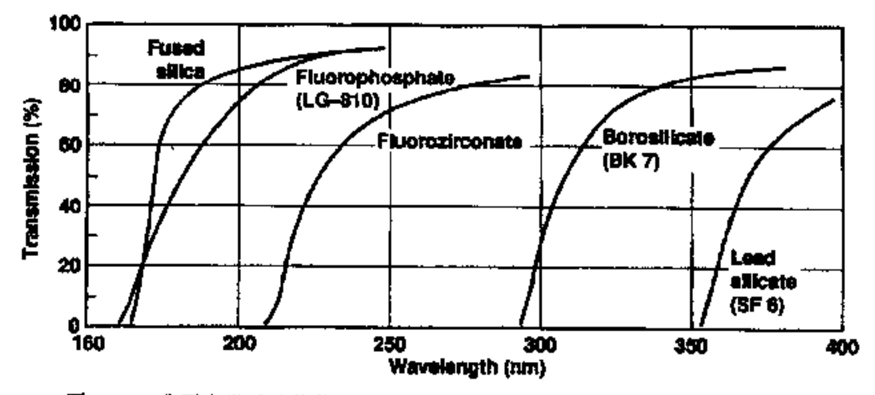



图 12-7　典型光学玻璃的紫外吸收边。除 $SiO_2$ 和 LG810 玻璃厚度为 2mm 外，其它样品厚度均为 5mm(Cook 和 Mader，1982；Schott，1982)

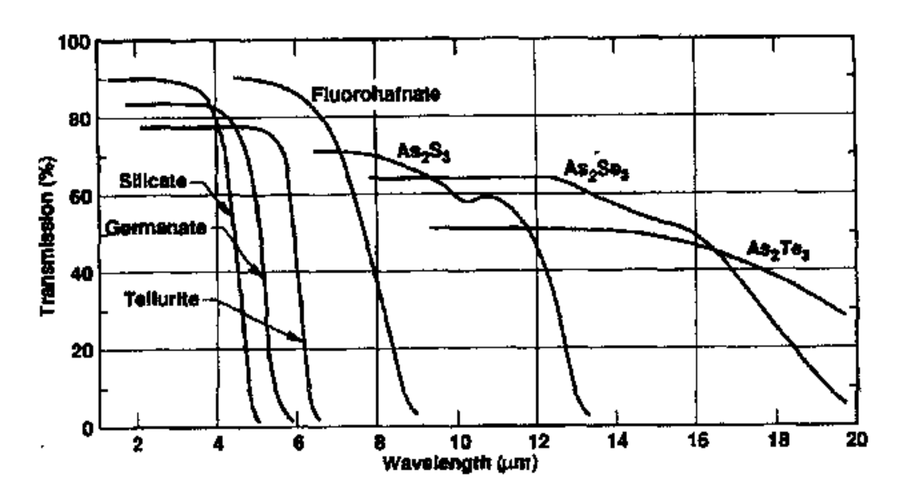



图 12-8 典型光学玻璃的红外吸收边，样品厚度为 2mm(Dumbaugh,1985)

为由方程(12-15)给出的反射因子。$T_i$ 相对 100%的偏离是对杂质吸收和缺陷散射的一种量度。通常给出从紫外到红外区域范围内若干标准波长下的内部透过率。对大部分光学玻璃，如果 1 毫米厚度的透过率接近 1，就证明其光学质量高。

• p. 642 •

长度为 $l$ 的样品，其透过率($I/I_0$)和吸收系数 $\alpha$ 的关系为

$$\alpha = \frac{\ln(I/I_0)}{l} = \frac{2.303OD}{l} \tag{12-47}$$

其中 $OD=\log_{10}(I_0/I)$，为吸光度或光密度。吸收截面 $\sigma$ 由 $\alpha=\sigma N$ 导出。其中 $N$ 为单位体积内吸收中心的数量。

### 12.3.3 折射率和色散

光学玻璃折射率 $n_d$ 范围为 1.4—2.0，倒色散 $\nu_d$ 范围为 20—90，这几乎包括了所有氧化物玻璃。表 12-1 中的玻璃在 $n_d$—$\nu_d$ 图上的位置由图 12-6 给出。图中的直线划分了主要的玻璃成分类型。光学玻璃公司提供这样一张分散在此参数空间中的点组成的图形，以代表所能供应的玻璃。为了包括低折射率和低色散的氟化物玻璃，图 12-6 的 $n_d$—$\nu_d$ 范围要比普通玻璃产品手册范围大。非晶态 $SiO_2$ 和 $BeF_2$ 也放在图 12-6 中，用以指示氧化物和氟化物玻璃的极限。

• p. 643 •

具有更高折射率的硫系玻璃不能在 $n_d$—$\nu_d$ 图中标出，因为其吸收边扩展到可见光区域，不大可能测量其 $\nu_d$。所以，对红外材料，其图形点是基于在较长波段测到的折射率所求出的倒色散。例如，对处于 8—13μm 区域的大气窗口，运用了相对色散 $\nu_{10}=(n_{10}-1)/(n_{8.0}-n_{12})$。这里，波长以微米计(Feltz 等,1991)。与此相似，对更透紫外的玻璃，运用了相对色散，如 $\nu_{313}=(n_{313}-1)/(n_{265}-n_{405})$，这里，波长以纳米计(Gerth 等,1991)。

在许多特定波长的折射率(许多熔体的平均数值)常用数据列表来报告。表 12-2 给出了一些经常使用的光谱线的波长。也经常给出常用的激光波长处的折射率，如 632.8nm 的 He-Ne 激光和 1.064μm 的 Nd：YAG 激光。波长为 1530，1970 和 2325nm 的 Hg 线常

**表 12-2　用于折射率测量的光谱线波长**

| 波长(nm) | 光谱线 | 元素 |
|---|---|---|
| 365.0 | i | Hg |
| 404.7 | n | Hg |
| 435.8 | g | Hg |
| 480.0 | F′ | Cd |
| 486.1 | F | H |
| 546.1 | e | Hg |
| 587.6 | d | He |
| 589.3 | D | Na |
| 643.8 | C′ | Cd |
| 656.3 | C | H |
| 706.6 | r | He |
| 768.2 | A′ | K |
| 852.1 | s | Cs |
| 1014.0 | t | Hg |

用来报道红外区域的折射率数值。

为了给出能得到的折射率数值和色散范围，图 12-9 给出了许多代表性光学玻璃的折射率与波长的关系。这种关系取决于玻璃在紫外和红外区域本征吸收带的相对位置。图 12-9 仅代表了示意于图 12-2 中总色散的一小部分，一般说来，基本带隙越窄，给定波长处的折射率和色散就越大。

为了得到玻璃在其它波长处的折射率内插值，玻璃制造商使用幂级数方程(12-10)展开式推导出来的近似色散方程：

$$n^2 = A_0 + A_1\lambda^2 + A_2\lambda^{-2} + A_3\lambda^{-4} + A_4\lambda^{-6} + A_5\lambda^{-8} \qquad (12\text{-}48)$$

其中，常数 $A_i$ 由测量值的最小二乘法拟合定出。运用这一方程，在波长 365—1014nm 范围的折射率都可以计算出来，精度可达 $\pm 5\times10^{-6}$ 或更高。

为其它波长 $x$ 和 $y$，定义了各种相对部分色散：

$$P_{x,y} = \frac{n_x - n_y}{n_F - n_c} \qquad (12\text{-}49)$$

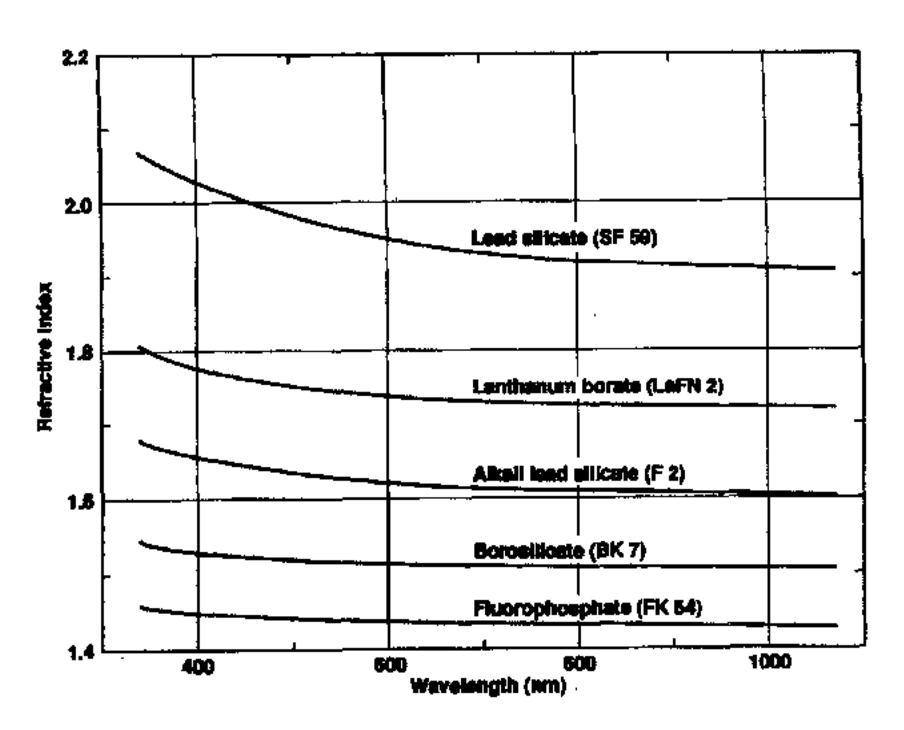



图 12-9　典型光学玻璃的折射率色散(Schott,1982)

一个世纪以前，阿贝发现了一经验规则：大部分玻璃的相对部分色散与 $\nu_d$ 之间有如下形式的线性关系：

$$P_{x,y} \approx a_{xy} + b_{xy}\nu_d \tag{12-50}$$

其中 $a$ 和 $b$ 为常数。正如以后在 12.4.1 节讨论的那样，不能使用满足方程(12-50)的"正常"玻璃来修正二次色差。所以，光学玻璃手册列出了很宽 $\nu_d$ 范围内相对部分色散对正常玻璃的偏差。

· p. 644 ·

### 12.3.4 热性质

玻璃从其固态转变成"塑性"状态的温度范围叫做玻璃转变区域，用玻璃转变温度 $T_g$ 来定义这一区域，$T_g$ 可由标准热膨胀测量来确定。玻璃熔体在 $T_g$ 温度的黏度约为 $10^{13}$ 泊。在标准测试中玻璃在其自身重量作用下发生变形的温度称作玻璃软化温度，其熔体相应的黏度约为 $10^{7.6}$P。低的 $T_g$ 对模压成型光学元件是重要的。

受均匀或梯度温度变化的影响，热膨胀改变玻璃的形状并影响其折射光学。玻璃的热膨胀系数($\alpha$)变化范围很大，从 $TiO_2$ 掺杂的 $SiO_2$ 玻璃和特种玻璃陶瓷这类低膨胀玻璃接近于零到大于 $20\times10^{-6}$/K，光学玻璃的热膨胀系数变化范围约为$(4—16)\times10^{-6}$/K。热膨胀系数随温度升高而增大，在室温附近显示出非线性增长，紧接着在直到玻璃开始显示塑性行为的温度范围内表现出近似的线性增长，然后，随着玻璃中结构变动性的增加而迅速增大。所以，给出特定温度范围内的平均热膨胀系数。室温附近一些代表性的数据列在表 12-3 中。

· p. 645 ·

**表 12-3 光学玻璃的热性质**

| 玻璃类型 | $\alpha(10^{-6}K^{-1})^a$ | $\kappa$[W/(m·K)] | $c_p$(J/g·K) | $T_g$(℃) |
|---|---|---|---|---|
| 熔石英玻璃($SiO_2$) | 0.55 | 1.38 | 0.75 | 1175 |
| 氟磷酸盐玻璃(FK54-487865) | 16.9 | 1.06 | 0.71 | 403 |
| 氟硅酸盐玻璃(FK5-487704) | 10.0 | 0.92 | 0.81 | 464 |
| 氟锆酸盐玻璃(ZBLAN) | 17.2 | ~0.60 | 0.62 | 265 |
| 硼硅酸盐玻璃(BK7-517642) | 8.3 | 1.11 | 0.85 | 559 |
| 钡硅酸盐玻璃(SK14-603606) | 7.0 | 0.85 | 0.64 | 649 |
| 碱土铅硅酸盐玻璃(F2-620364) | 9.3 | 0.78 | 0.56 | 432 |
| 钡碱土硅酸盐玻璃(BaFN10-670471) | 7.9 | 0.80 | 0.59 | 630 |
| 镧硼酸盐玻璃(LaN2-744448) | 9.1 | 0.67 | 0.48 | 616 |
| 镧硼硅酸盐玻璃(LaK9-691547) | 7.6 | 0.91 | 0.65 | 650 |
| 铅硅酸盐玻璃(SF2-648339) | 9.2 | 0.73 | 0.50 | 441 |
| 铅硅酸盐玻璃(SF6-805254) | 9.0 | 0.67 | 0.39 | 423 |
| 铅硅酸盐玻璃(SF59-953204) | 10.3 | 0.51 | 0.31 | 362 |
| 三硫化二砷玻璃($As_2S_3$) | 2.6 | 0.17 | — | 163 |

a 温度范围：20—300℃。

折射率的热膨胀系数与波长、温度和压力有关。图 12-10 和图 12-11 分别给出了典型

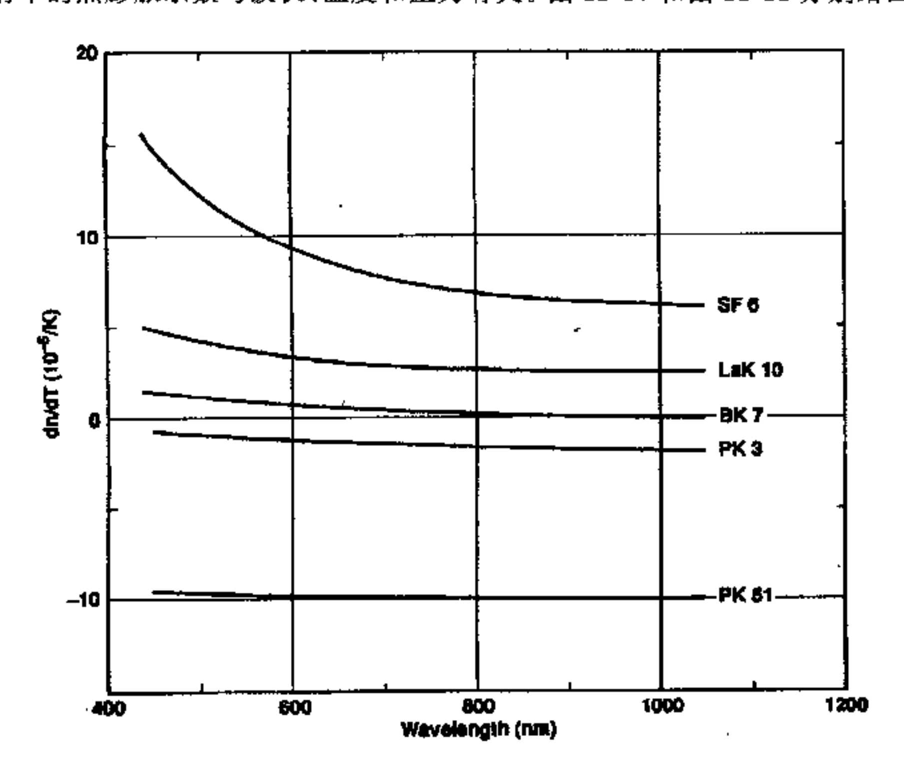



图 12-10 典型光学玻璃的折射率绝对热系数随波长的变化(Schott,1982)

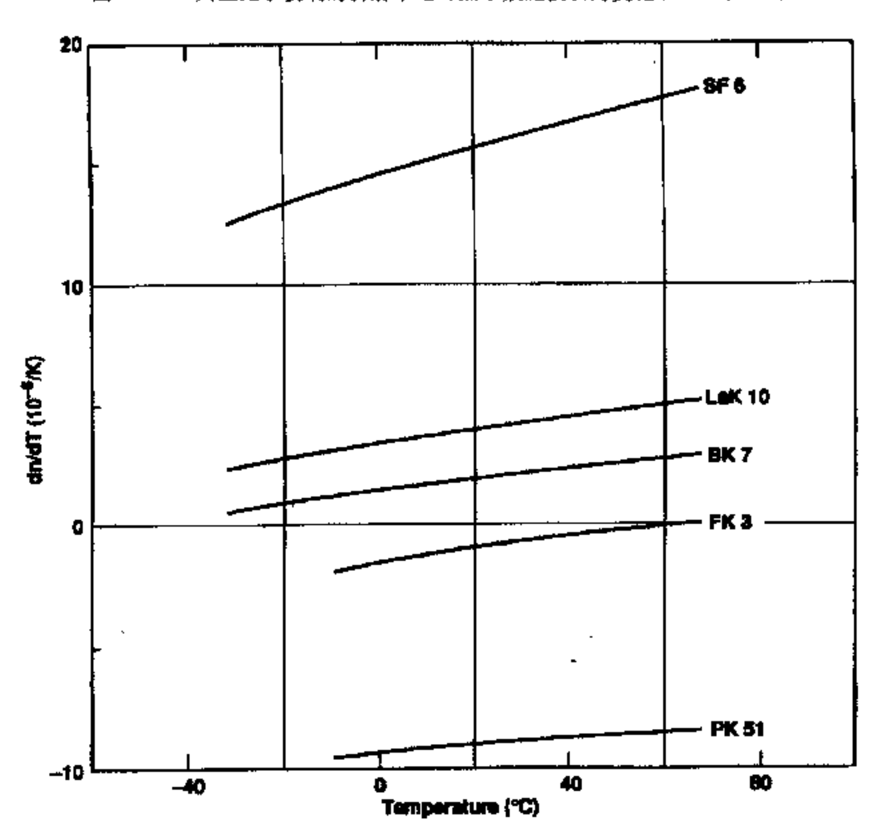



图 12-11 典型光学玻璃的折射率绝对热系数随温度的变化(Schott,1982)

光学玻璃的折射率随波长和温度的变化例子。同时包括了正的和负的 $dn/dT$ 值。在 0--$10^5$Pa 压力范围内，546nm 处 20—40℃条件下硼硅酸盐玻璃(BK7)的折射率热膨胀系数变化约为 $1.3\times10^{-6}$/K。

• p. 646 •

因为玻璃的无序原子结构，其热导率比相应的晶体低得多。这限制了玻璃作为光学元件在高平均功率场合下的应用，因为这种情况下存在着引起发热的线性和非线性吸收。光学玻璃的热导系数变化范围约为 0.5—1.5W/(m·K)，高热导率玻璃有二氧化硅玻璃，低热导率玻璃有含有大量重元素(如铅、钽、钡和镧)的玻璃。玻璃的热导率随温度升高而增大，但这只是在 300K 以上，且变化也很小。光学玻璃在恒压和室温下的热导率 $\varkappa$ 和比热的代表性数值包列子表 12-3 中。

### 12.3.5 力学性质

用各种模量来描述玻璃对作用力的机械响应。光学玻璃手册通常列出了那些对热应力或机械应力测定重要的模量，如杨氏模量 $E$(受拉延伸性)和刚性模量或剪切模量 $G$。$E$ 和 $G$ 通过下式与泊松比 $\mu$(均匀横向应力作用下横向应变与纵向应变之比)发生联系：

$$\mu = \frac{E}{2G} - 1 \tag{12-51}$$

体弹性模量 $B$(绝热压缩率的倒数)通过下式和上述模量相关：

$$B = E/3(1-\mu) \tag{12-52}$$

室温下玻璃的 $E$ 和 $\mu$ 数值列在表 12-4 中。

• p. 647 •

**表 12-4 典型光学玻璃在 589nm 波长处的力学性质和应力-光学系数**

| 玻璃类型 | 努普硬度 ($N/mm^2$) | 应力光学系数 $(TPa)^{-1}$ | 杨氏模量 ($10^3N/mm^2$) | 泊松比 |
|---|---|---|---|---|
| 熔石英玻璃($SiO_2$) | 450 | 3.5 | 70 | 0.170 |
| 氟磷酸盐玻璃(FK54-487865) | 320 | 0.01 | 76 | 0.286 |
| 氟硅酸盐玻璃(FK5-487704) | 450 | 2.91 | 62 | 0.205 |
| 氟锆酸盐玻璃(ZBLAN) | 250 | — | 54 | 0.310 |
| 硼硅酸盐玻璃(BK7-517642) | 520 | 2.74 | 81 | 0.208 |
| 钡硅酸盐玻璃(SK14-603606) | 490 | 2.00 | 86 | 0.261 |
| 碱土铅硅酸盐玻璃(F2-620364) | 370 | 2.81 | 58 | 0.225 |
| 镧硼硅酸盐玻璃(LaFN2-744448) | 450 | 1.65 | 87 | 0.294 |
| 铅硅酸盐玻璃(SF2-648339) | 350 | 2.65 | 55 | 0.231 |
| 铅硅酸盐玻璃(SF6-805254) | 310 | 0.63 | 56 | 0.248 |
| 铅硅酸盐玻璃(SF59-953204) | 250 | −1.46 | 51 | 0.269 |
| 三硫化二砷玻璃($As_2S_3$) | 180 | −1.10 | 16 | 0.240 |

弹性模量也能根据横向及纵向声速和密度关系来表达。超声波脉冲回波、布里渊散射和其它一些方法被用来测量声速以确定弹性和光弹常数。

玻璃硬度是表示其表面易损性和抛光难易程度的一种标度。它常用 Knoop 压痕法或 Vickers 压头法测量。氧化物玻璃的硬度(Knoop)范围变化很大,高铅玻璃约为 250,镧冕玻璃大于 600。各种类型玻璃的代表性硬度值总结在表 12-4 中。Knoop 硬度一般和杨氏模量有关。

应力-光学系数 $K$ 随玻璃品种和波长而变化。尽管铅含量较高的硅酸盐玻璃,即所谓 Pockel 玻璃的 $K$ 值为负值,但对大多数玻璃,$K$ 通常为正值。应力-光学系数用 Brewster 为单位度量,$1\text{Brewster}=(\text{TPa})^{-1}=10^{-12}\text{m}^2/\text{N}$。表 12-4 也给出了各种类型玻璃的 $K$ 值,氧化物玻璃的 $K$ 值范围为 $-2<K<4\text{TPa}^{-1}$,硫系玻璃 $K$ 值范围为 $-40<K<20\text{TPa}^{-1}$。通过精密退火,高质量光学玻璃由应力诱导双折射引发的畸变可以降到很小。

### 12.3.6 化学稳定性

在切割和抛光诸如透镜、窗口和棱镜之类的光学元件时要用到各类泥浆,在环境中,玻璃可能受到水、水蒸汽、各类气体、酸等物质的化学侵蚀,因此,对许多光学玻璃,一个重要的考虑因素是它们与泥浆和环境的化学反应活性。水存在时,玻璃将发生溶解,玻璃中的碱金属离子和溶液中的氢离子发生交换而在玻璃表面产生一侵蚀层。这些或其它形式的侵蚀、失透和应变的发生程度极大地取决于玻璃的成分。$SiO_2$,$Al_2O_3$,$TiO_2$ 和 $La_2O_3$ 能抵抗水或酸溶液的浸沥,而碱金属、碱土金属氧化物则不能,$B_2O_3$ 和 $P_2O_5$ 则是比 $SiO_2$ 更易溶解的玻璃网络形成体。

· p. 648 ·

没有简单的测试和参数足以表征玻璃在所有条件下的化学活性,所以,用很多术语和测试方法来评价玻璃对酸、应变、气候、天气等的稳定性。玻璃的稳定性可以被描述为若干级,从正常湿度下不发生表面劣化到几小时之内就发生表面散射增加以至于在抛光后和保存前要求使用保护涂层。

离子交换反应使玻璃产生一较低折射率的表面层,当折射率 $n$ 和光学厚度 $h_0$ 乘积为 $\lambda/4$ 的倍数时,入射光和反射光将发生干涉,使得这一交换层出现颜色。着色是一种在酸性条件下或与少量稀酸水(如汗水)接触而引起的表面变化,对标准醋酸(pH=4.6),玻璃表面变成彩色。玻璃的抗着色能力变化范围很大,同样浸泡在醋酸钠缓冲溶液(pH=5.6)中,有的玻璃可以浸泡许多天而不显示任何明显的干涉色,而有的玻璃则在几分钟内就改变颜色。对于后一种玻璃,加工时要求进行特别的保护。

酸或碱溶液还引起玻璃表面分解,溶解 0.1$\mu$m 厚玻璃层所需的时间被用来作为抗酸性的量度。对光学玻璃,在 0.5N 硝酸溶液中,这一时间可能在超过 100 小时到仅只几分钟范围内变化。在 pH=10 和 90℃的氢氧化钠溶液中,一些玻璃在几小时内没有明显的变化。而有些则在几分钟内便表现出彩色或形成白乎乎的一层。玻璃制造商往往代表性地列出几类包含上述范围的抗酸/抗碱能力。

### 12.3.7 质量和形状

通过严格配料、熔制和退火,光学玻璃能以可重复的性质加以制造,折射率可以通过在玻璃转变区域控制退火速度来控制。一般 $n_d$ 偏差为±0.001—0.002,$\nu_d$ 偏差为±8%。通过精密退火可以得到更小的 $n_d$ 和 $\nu_d$ 公差,$n_d$ 偏差可达±0.0002,$\nu_d$ 偏差可达±0.2%,

折射率均匀性对成像系统是重要的，可用干涉法来测量。通过选择熔体或坯料，折射率均匀性可达$\pm 10^{-5}$—$10^{-6}$。在633nm，光透过100mm厚、折射率变化为$10^{-6}$的玻璃后，光波阵面畸变仅为0.3个波。

残存应力双折射随玻璃尺寸和类型而改变，对一些玻璃，即使是大直径(—1m)坯料，该值也可达到≤20nm/cm，对较小样品(约100mm)，通过特殊退火，该值可达到≤4nm/cm。

条纹是玻璃中和基质玻璃化学成分有轻微差别的局部区域。如果条纹存在，根据不同的用途，用刀口法或阴影法在一个或几个方向检查可观察到它们。也可能存在一些诸如气泡或夹杂物之类的宏观缺陷，大于一定尺寸(如≥0.05mm)的夹杂物总含量可通过给出玻璃中每$100cm^3$范围内测量到的以$mm^2$计的横截面积来定义。实际上，大多数玻璃能被制成不含条纹和夹杂物(气泡)的产品。

光学玻璃可以制成许多形状，包括：(1)板或块，为了便于测试，通常带两个或多个切割和抛光表面；(2)条、棒和轧制的玻璃块，带未打磨好的表面；(3)一些特殊形状要求的半成品或压制品；(4) 简单的坯块。

· p. 649 ·

商业上可获得好几百种光学玻璃，它们为多组分玻璃，调整其化学成分以得到上面讨论过的折射率范围和其它物理性质。尽管不是所有类型的玻璃都能以同样尺寸或同样质量加以制造，然而，制造商可以给出更易熔制和具有所要求尺寸和质量的"优质"玻璃。

## 12.4 特种玻璃

### 12.4.1 反常色散玻璃

光学玻璃的部分色散对复合透镜的设计是很重要的。通过将冕牌玻璃正透镜和火石玻璃负透镜组合起来，可以消除两个波长的色差。对于这类由焦距为$f_1$和$f_2$的不同玻璃透镜组合成的在C线和F线波长具有相同焦距的无色差透镜，必须满足如下条件：

$$\nu_{1d} f_{1d} + \nu_{2d} f_{2d} = 0 \tag{12-53}$$

但是，在中间波长区域，仍将存在残留误差，复合透镜在波长$x$和$y$处的焦距差由下式给出：

$$\frac{1}{f_x} - \frac{1}{f_y} = \frac{1}{f_d}(P_{1,xy} - P_{2,xy})/(\nu_{1d} - \nu_{2d}) \tag{12-54}$$

因为在方程(12-50)中，相对部分色散和阿贝数之间的关系为线性，对正常玻璃，部分色散差别将是一样的。

二级色差(二级光谱)的修正可以通过使用阿贝数不同但部分色散相同的玻璃来完成，这种经修正的系统称作消色差系统。"反常色散玻璃"偏离"正常线"和方程(12-50)的线性关系。图12-12给出了光学玻璃的相对色散$(n_g-n_F)/(n_F-n_C)$，并且也给出了对可能存在的正常线的偏离幅度，这种偏差要么是正的，要么是负的。有一种称作"短火石"的玻璃，作为一种火石玻璃，它有相同的$n_d$和$n_x$，但从蓝光到紫外光，其折射率增加很陡。反常色散玻璃通过控制化学成分来制造，这样做是为了改变组分的紫外和红外吸收带的相对

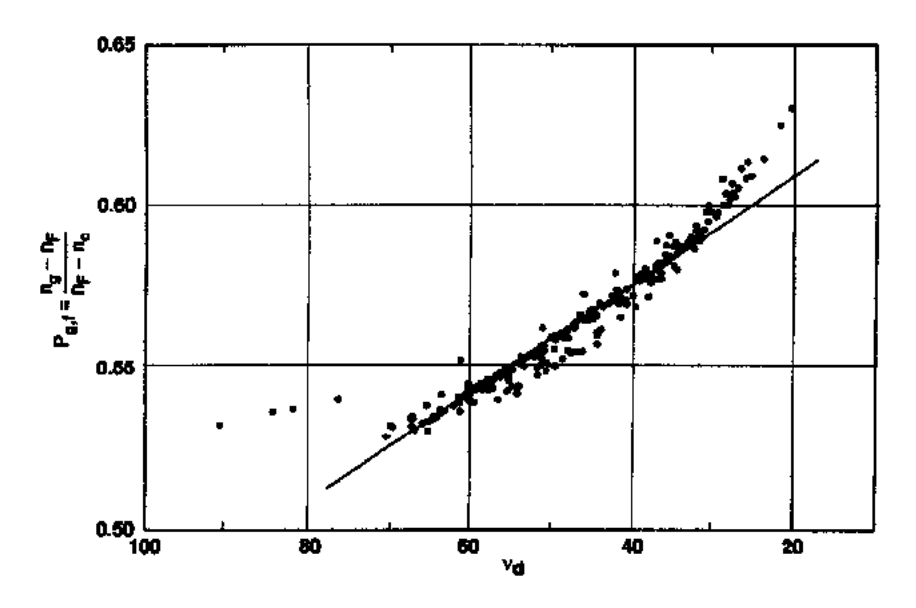



图 12-12　典型光学玻璃的相对色散对正常线的偏离(Schott,1982)

强度及位置,从而改变色散。

### 12.4.2　梯度折射率玻璃

传统的玻璃透镜由具有单一折射率的均匀材料组成,通过在透镜表面非连续折射而成像。在复合透镜的设计中,为了控制像差和像场的曲率,每一元件的曲率、厚度和折射率都得加以改变。但是,玻璃元件也能以材料折射率的连续改变方式加以制造。这类材料称作梯度折射率(GRIN)材料。折射率梯度的改变可以是轴向(沿光轴方向改变)、径向(从光轴向外改变)或球形(从中心一点向周围对称地改变)(More,1980)的。对成像系统,梯度折射率玻璃提供了一种控制色差的复合非球面透镜表面的产生方法。梯度折射率棒或纤维已经在显微光学,成像光学和光纤通讯系统中得到了应用(Iga 等,1984)。在具有径向折射率梯度的棒或纤维中,由于光在中心传播的速度比远离光轴的传输速度慢,所以光将以正弦形式传播。

· p. 650 ·

已经开发了好几种技术用来使玻璃折射率发生改变。这包括适合硼硅酸盐这类富硼玻璃的中子辐射、折射率稍微不同的玻璃层的化学气相沉积和把玻璃浸泡在适当溶液中的离子交换等。这些方法的差别在于所能处理的元件尺寸大小和所能产生的折射率梯度幅度。上面的技术可以产生的折射率变化为 $\Delta n \leqslant 0.04$(More,1980)。在多孔玻璃中进行离子填充和使用溶胶-凝胶技术也能制造梯度折射率玻璃。

折射率变化 $\Delta n$ 约 0.5 的大块玻璃的制造已取得成功(Blankenbeeker 等,1991)。其工艺是基于控制不同物理性质玻璃层的熔合。在玻璃层的内部和玻璃层之间的扩散使玻璃性质逐渐变化。折射率梯度剖面的平滑度是决定折射率的主要组分的浓度梯度和扩散速度的函数。实际操作上,可以将不同玻璃的粉末以不同比例分层堆叠在模具中,或者制造性质不同的均匀玻璃板,并按层堆叠起来,再将它们在炉子中熔合以制造出梯度折射率材料。

### 12.4.3 镜面衬底玻璃

• p. 651 •

镜面衬底玻璃的选择涉及到许多因素。对保持光学图像重要的前面镜，环境的稳定性是一个主要的考虑因素。在温度受控的环境中，可以用低成本的硼硅酸盐玻璃。然而，如果衬底将受深度变化的影响，则需要使用热膨胀系数尽可能小的材料。含少量 $TiO_2$ 或其它重金属氧化物的二氧化硅玻璃和透明玻璃陶瓷具有非常小或接近于零的热膨胀系数。玻璃陶瓷(如锂铝硅酸盐玻璃)是固溶体，其中的晶体相具有的非常小甚至负的热膨胀系数可补偿其它玻璃基质正的热膨胀系数。直径大于 8 米的玻璃陶瓷镜片坯体已经作为望远镜镜片制造出来了(其它见 11 卷第 5 章)。

因为光学涂层不是 100%反射，总有部分光透过涂层到衬底中，因此，透紫外的氧化硅玻璃被用作高功率紫外应用的镜面衬底。对于部分反射的元件衬底，玻璃的均匀性是必须考虑的因素。玻璃化学成分的变化和条纹的存在将产生热膨胀的空间变化，导致光学畸变。位于表面的气泡将使后面的镀膜工艺发生困难。对航空或航天应用，衬底的重量是一个重要问题，在所有情况下，制造——易于研磨和抛光——是另外一个要考虑的因素。

若干用作镜面衬底的低膨胀玻璃的性质列在表 12-5 中。Barnes(1979)对衬底玻璃的性质作了更为细致的描述，并把它们和其它绝缘材料和金属进行了比较。

表 12-5 常用镜面衬底玻璃

| 材料(供应商) | 密 度 ($g/cm^3$) | 热膨胀系数 ($10^{-6}/K^{-1}$) | 硬度 (努普) | 应力-光学系数 ($TPa^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| 熔石英玻璃(各厂商) | 2.20 | 0.55 | 450 | 3.5 |
| ULE(康宁) | 2.21 | 0.03 | 460 | 4.0 |
| Zerodur(肖特) | 2.53 | 0.10 | 630 | 3.0 |
| Pyrex(康宁) | 2.23 | 3.20 | 418 | 3.9 |
| BK7(各厂商) | 2.51 | 8.30 | 520 | 2.7 |

### 12.4.4 滤光玻璃

透过性滤光玻璃能改变光辐射的光谱性质，为科学研究或技术应用、眼镜的颜色增强和显示对比度的提高提供选择性滤光。滤光片可分为带通或带阻滤光片、长波或短波截止、中等光密度或颜色转换滤光片。滤光器的透过特性由基质玻璃和离子掺杂或胶体着色的组合作用决定(Cook 和 Stokonski，1986)。

• p. 652 •

正如从图 12-7 和 12-8 见到的那样，紫外和红外截止波长的变化极大地取决于玻璃的成分，所以，可以通过控制成分来获得选择透过特性。其它一些截止和带通滤光片通过掺杂过渡金属($Ti^{3+,4+}$，$V^{3+}$，$Cr^{3+}$，$Mn^{3+}$，$Fe^{2+,3+}$，$Co^{2+}$，$Ni^{2+}$，$Cu^{2+}$)、稀土离子($Ce^{3+,4+}$，$Pr^{3+}$，$Nd^{3+}$，$Sm^{3+}$，$Eu^{2+}$，$Ho^{3+}$)和铀($U^{6+}$，$[UO_2]^{2+}$)来制造。铁族离子的 3d-3d 跃迁一般产生宽广的吸收带，稀土的 4f-5d 跃迁也很宽广，但 4f-4f 跃迁则比较窄，能提供更具选择性的滤光特性(Bamforth，1977)。

半导体掺杂玻璃的基本吸收边取决于胶体粒子的尺寸和吸收特性。通过对 Cd(S,Se)和 CdTe 掺杂的硅酸盐、硼硅酸盐玻璃进行严格的热处理和加工,可以制造出一系列具有尖锐截止波长的滤光器,它们的截止波长可以在可见和近红外区很宽的光谱范围内变化。这些胶体着色滤光器的吸收边波长 $\lambda$ 随温度而增大。典型的数值为 $d\lambda_c/dT \leqslant 0.4$nm/K。

玻璃也可以通过掺入金属粒子而着色,如红宝石玻璃中尺寸约 5nm 的球状金粒子。在作为光学过滤器的应用上,金属掺杂玻璃受到更多的限制。

像其它光学玻璃一样,制造滤光玻璃也要求高光学质量,无条纹和夹杂物,并且能制成各种形状,透过率也被严格控制。滤光玻璃手册提供了广泛的透过率数据。有关折射率和其它热性质和力学性质、化学稳定性数据也被列出。为了定义颜色,规定了如下三类光的色度坐标 $x$ 和 $y$,主波长 $\lambda_d$、颜色饱和度 $P_e$ 和照相光学透过率 $Y$:2856K 的普朗克黑体(白炽灯光),3200K 的普朗克黑体(卤素灯光)和标准日光(D65)。这些符合 CIE(Commission International d'Eclairage)标准色度系统(Fanderlik,1993)。

在高强度紫外光的长时间辐射下,尤其在短波长紫外光辐照下,一些滤光玻璃可能出现曝光过度而劣化,表现为透过率降低,某些离子或胶体着色玻璃也会发出荧光。

### 12.4.5 非线性玻璃

玻璃中来源于克尔效应的光学非线性在两种极端情况下具有意义:要求玻璃具有小的非线性折射率 $n_2$ 以降低自聚焦和光损伤的高功率激光器;要求玻璃具有大的 $n_2$ 以降低所需光功率的全光开关器件。许多未掺杂和掺杂玻璃的光学克尔效应大小已经知道(Borrelli 和 Hall,1991;Vogel 等,1991),如果给定玻璃成分,可以对非共振 $n_2$ 进行合理的估算。尽管 $n_2$ 存在波长色散,但大部分测量在长波极限进行,即 $\hbar\omega \gg E_g$。

*非线性折射率*

• p. 653 •

具有小的线性折射率和色散的玻璃,其 $n_2$ 值也小(Adair 等,1987)。尽管不可能对玻璃的非线性折射率进行精确的计算,但是,依靠线性折射率和色散并通过下式可以对非共振 $n_2$ 进行估计(Boling 等,1978):

$$n_2 = \frac{K(n_d - 1)(n_d^2 + 2)^2}{\nu_d[1.52 + (n^2 + 2)(n_d + 1)\nu_d/6n_d]^{1/2}} \tag{12-55}$$

其中 $K$ 是一个由实验数据拟合得到的经验常数(Weber 等,1978a;Adair 等,1987)。从方程(12-55)计算出的 $n_2$ 等值线作为 $n_d$ 和 $\nu_d$ 的函数描在了图 12-13 中,它们被叠加在已知的氧化物和氟化物玻璃区域上,用方程(12-55)能以大约 10—20%的精确度对上而这些玻璃的 $n_2$ 进行估计。但此方程对硫系玻璃不适用。

纯 $BeF_2$ 玻璃具有最小的线性和非线性折射率(Weber 等,1978b)。添加碱金属、碱土金属和氟化铝可制备出稳定的氟铍玻璃,其 $n_2$ 仅有小的增加且具有极佳的紫外透过率(Dumbaugh 和 Morgan,1980)。比较图 12-6 和图 12-13,氟锆酸盐玻璃具有比氟化铍玻璃大得多的 $n_2$ 值,它和氧化物玻璃的低折射率区域相重叠。当网络形成体阴离子按顺序 F<Cl<Br<I变化时,卤化物的折射率增加。

氧化物玻璃中,纯 $SiO_2$ 玻璃具有最小的线性和非线性折射率。当加入修饰体离子时,这些数值将增大。在要求 $n_2$ 较小的激光应用场合,可用部分氟替代氧以降低 $n_2$ 值(如氟磷

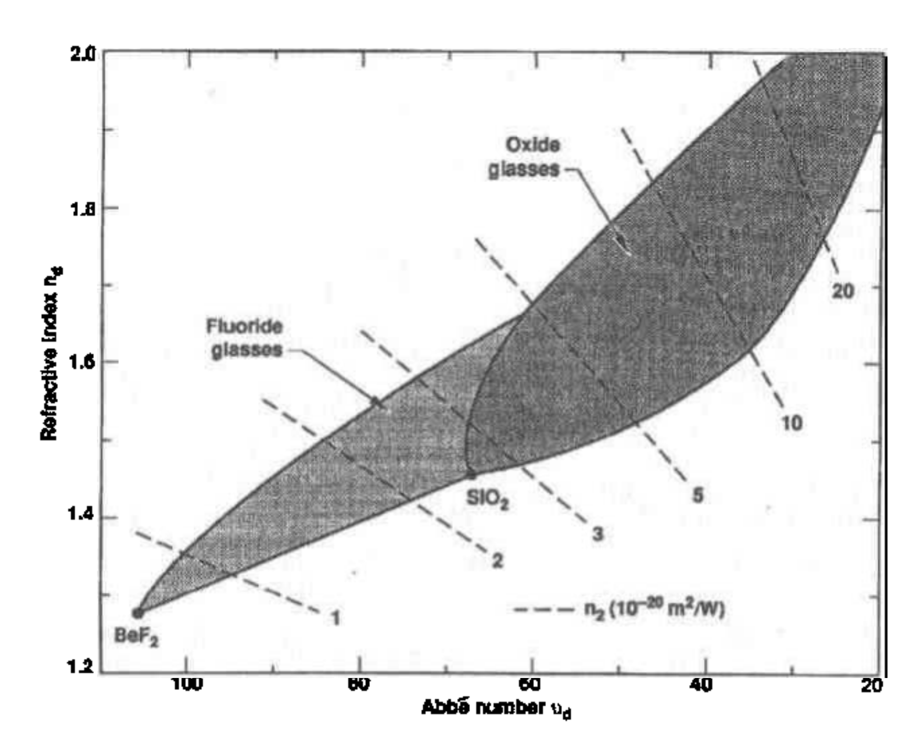



图 12-13 $n_d$—$\nu_d$ 图中的氧化物和氟化物玻璃。图中斜线表示从方程(12-55)计算出的非线性折射率 $n_2$ 等值线

酸盐玻璃)。

· p. 654 ·

对全光开关装置,需开发在工作波长具有较大 $n_2$ 值和较小吸收损耗系数的材料。Hall 等(1989)已经确定了含有重金属离子(Pb,Bi)氧化物玻璃 $n_2$ 的上限,$n_2$ 约 $10^{-18}m^2/W$。尽管高纯二氧化硅玻璃只有较低的 $n_2$ 值,但由于它的超低吸收,在这一应用上,它总的品质因数最佳(Vogel,1989)。

*掺杂玻璃*

在掺杂玻璃中已经观察到了很大的共振光学非线性。Jain 和 Lind 发现在半导体掺杂玻璃(胶体着色滤光玻璃)中可得到增强的共振三次光学非线性,其中 $n_2$ 约为 $10^{-14}$ $m^2/W$,$\chi^{(3)}$约为 $10^{-8}$—$10^{-9}$esu,响应时间$<10^{-11}$s。非线性行为以吸收和折射率依赖于光强变化而改变的形式表现出来,来源于短寿命自由电子等离子体和带填充效应。由于量子约束效应,玻璃中半导体微晶的尺寸影响线性和非线性光学性质(Borrell 等,1987;Potter 和 Simmons,1988)。在这些材料的带隙附近观察到了非常强的色散和 $n_2$ 符号的改变(Olbright 和 Peyghambarian,1986)。半导体掺杂玻璃已经包括 Ⅰ—Ⅶ族[CuCl,CuBr,Ag(Cl,Br,I)]化合物,Ⅱ—Ⅵ族[CdS,CdSe,$CdS_xSe_{1-x}$,CdTe]化合物和 Ⅲ—Ⅴ 族化合物(Vogel 等,1991)。

有机染料分子具有非常强的单重态-单重态跃迁,它们被掺到低熔点玻璃中而不发生分解,如硼酸玻璃(Kramer 等,1986)和铅-锡氟磷酸盐玻璃中(Tompkin 等,1987)。染料基态吸收的饱和产生非常大的有效光学非线性,$\chi^{(3)}$约为 1esu,因为响应时间由染料三重态的弛豫时间控制,所以,和非共振电子非线性相比,其饱和非线性的恢复是非常慢的。

含有非常小的金属粒子的玻璃也显示有效的快速光学克尔效应，$\chi^{(3)}$约为$10^{-8}$esu。金属本征$\chi^{(3)}$的增强来源于和表面增强拉曼散射相似的表面传递的等离子体共振效应(Hache 等，1986)。

### 12.4.6 激光玻璃

大量不同的发光离子和基质玻璃已经被用来制作玻璃激光器(Patek，1970)。表 12-6 总结了已经报道过的掺杂离子、代表性发光波长(准确波长随基质改变)和基质玻璃(Hall 和 Weber，1991)。荧光敏化离子有时候也被加入到玻璃中以增强光泵浦效率。激光玻璃的形状包括块、纤维和平面波导。

• p. 655 •

表 12-6 稀土玻璃激光器和代表性激光波长(Hall 和 Weber，1991)

| 离子 | 波长 (μm) | 基质玻璃[a] |
|---|---|---|
| $Cu^{+b}$ | 0.56－0.58，0.63 | 铝硼酸盐玻璃(b)，氟铪酸盐玻璃(b) |
| $Pr^{3+}$ | 0.61，0.64，0.70，0.72，0.91，1.08，1.31 | 二氧化硅玻璃(f)，硼硅酸盐玻璃(f) |
| $Nd^{3+}$ | 0.93，1.06，1.34 | 二氧化硅玻璃(b，f)，硅酸盐玻璃(b，f，w)， |
| | | 硼硅酸盐玻璃(w)，磷酸盐玻璃(b，f，w)， |
| | | 锗酸盐玻璃(b)，锑酸盐玻璃(b) |
| | | 氟铍酸盐玻璃(b)，氟磷酸盐玻璃(b)， |
| | | 氟锆酸盐玻璃(f) |
| $Pm^{3+}$ | 0.93，1.10 | 磷酸盐玻璃(b) |
| $Sm^{3+}$ | 0.65 | 二氧化硅玻璃(f) |
| $Tb^{3+}$ | 0.54 | 硼酸盐玻璃(b) |
| $Ho^{3+}$ | 0.55，0.75，1.38，2.05，2.9 | 二氧化硅玻璃(f)，硅酸盐玻璃(b) |
| | | 氟锆酸盐玻璃(f) |
| $Er^{3+}$ | 0.85，0.99，1.55，1.66，1.72，2.75 | 二氧化硅玻璃(f，w)，硅酸盐玻璃(b)， |
| | | 磷酸盐玻璃(b，f) |
| | | 氟磷酸盐玻璃(b)，氟铝酸盐玻璃(b)， |
| | | 氟锆酸盐玻璃(b，f) |
| $Tm^{3+}$ | 0.46，0.48，0.82，1.48，1.51，1.88，2.25 | 二氧化硅玻璃(f)，硅酸盐玻璃(b)， |
| | | 氟锆酸盐玻璃(b，f) |
| $Yb^{3+}$ | 1.03 | 二氧化硅玻璃(f)，硅酸盐玻璃(b)， |
| | | 硼酸盐玻璃(b) |
| 有机染料[b] | 约 0.53—0.65 | 二氧化硅玻璃(b) |

[a]激光玻璃形状：b——块体，f——纤维，w——平面波导。

[b]只观察到光增益，没有观察到激光。

至今所有玻璃激光器都使用三价镧系元素作为激活离子。图 2-14 给出了 4f 电子能级和已经得到受激发射的跃迁。玻璃激光器的光谱范围可达约 0.5 至 3.0μm，比晶体激光器的光谱范围约 0.2μm 至 5.0μm 小一点(Weber，1991)。通过选用适当的离子及在紫外

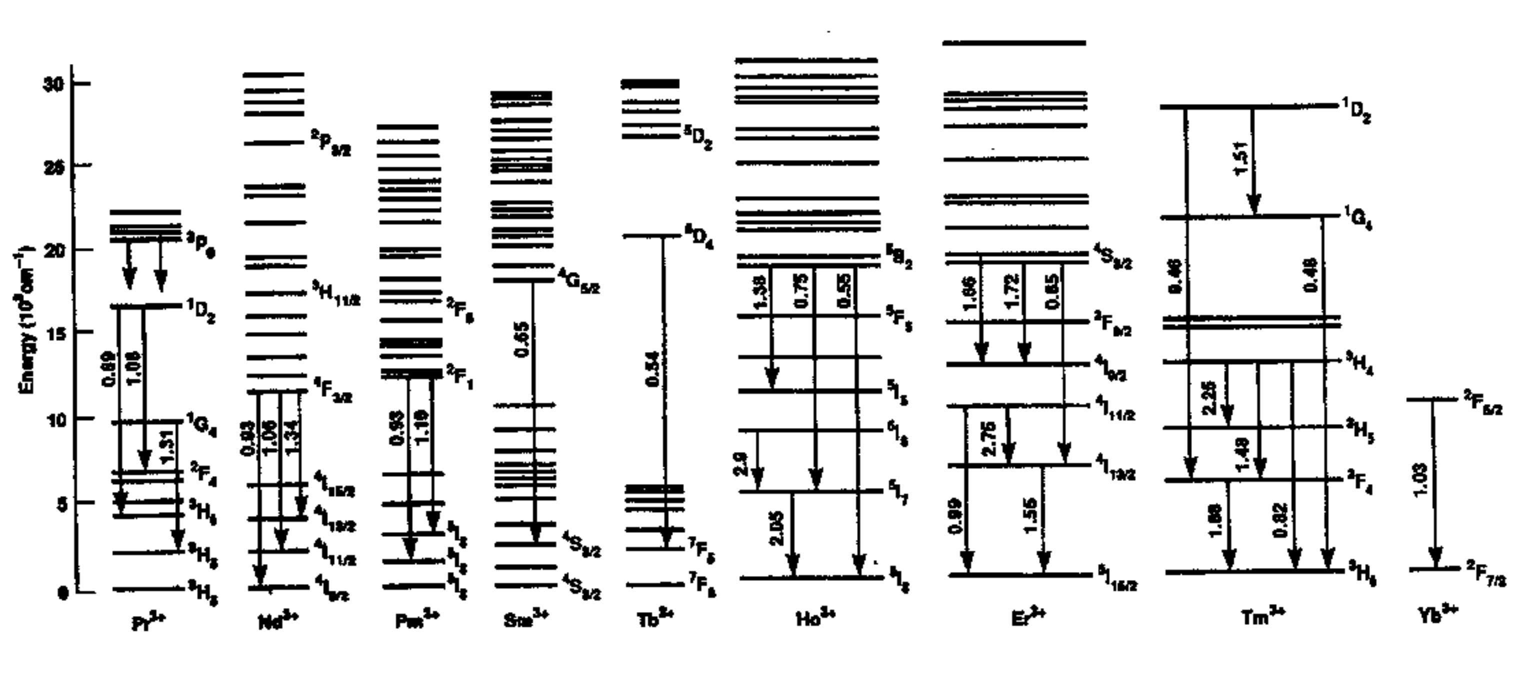



图 12-14　三价稀土玻璃激光器的能级和跃迁。图中标出的跃迁波长单位为微米

光区域的宽带敞氟化物或熔石英玻璃。和用于红外的重金属卤化物和硫系玻璃基质中的跃迁,无疑可扩展玻璃激光器的光谱范围。因为玻璃中离子的光谱被非均匀宽化,玻璃激光器可以提供在晶体介质中不能得到的可调谐性(≤10%)。

· p. 656 ·

对激光作用重要的光谱性质随基质的化学成分而改变(Jacobs 和 Weber,1976),包括吸收和受激发射截面、均匀(自然)和非均匀线宽、辐射和非辐射跃迁几率。已有一个和 $Nd^{3+}$ 的 $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$ 跃迁有关的光谱性质数据库(Weber,1990)。例如,受激发射截面随基质玻璃变化可发生一个数量级的变化。这种变化由跃迁的振子强度、线宽和基质折射率的共同变化引起。经过系统的组分研究,可以得到控制激光参数的规则,对 $Nd^{3+}$ 观察到的光谱性质变化也适应于其它三价稀土离子。

和列在表 12-6 中的大量实验激光玻璃相比,商品激光玻璃无一例外的是硅酸盐和磷酸盐玻璃。为要求低 $n_2$ 值的应用场合开发了氟磷酸盐玻璃(Neuroth,1987)。较硅酸盐玻璃而言,磷酸盐玻璃一般具有较窄的线宽和对超磷酸盐而言具有较小的荧光浓度猝灭,所以,它们更适合用在需要高增益和高效率能量输运的场合(Marion 和 Weber,1991)。

激光玻璃对折射率均匀性(变化 $\leqslant 10^{-6}$)、高纯度(在激光发射波长处吸收系数 $\leqslant 10^{-3}cm^{-1}$)、无气泡和条纹。低双折射($\leqslant$5nm/cm)、好的化学稳定性和被加工成高光学精度($\lambda/20$)的能力等要求和光学玻璃相同。符合这些要求的高质量磷酸盐玻璃能以大于 0.5 米的直径制造出来。

· p. 657 ·

热光性质控制着闪光灯泵浦的高平均功率激光器的光束质量。光程随温度变化 $dS/dT\approx 0$ 的绝热磷酸盐玻璃已经开发出来了(Izumitani,1986)。热应力引起的激光玻璃的断裂是其对性能的主要限制(Marion,1986)。对于吸收光和在主平面上进行对流冷却的各向同性大平板材料,其抗断裂热机械品质因数是:

$$R_T = K_C\varkappa(1-\mu)/\alpha E \tag{12-56}$$

其中,$K_C$ 为断裂强度($MPa/m^{1/2}$)。断裂强度是玻璃对微裂纹扩展固有抵抗力的一种量度。它可通过直接的裂纹测量确定,也可以通过显微硬度测试仪产生的压痕来测定,但精度通常不很高。正如方程(12-56)所证实的那样,激光玻璃的本征抗断裂性能可通过提高热导率,降低泊松比和减小热膨胀系数和杨氏模量而得到提高。

### 12.4.7 法拉第旋转玻璃

法拉第效应是指在玻璃中沿平行于外加磁场方向传输的光的偏振平面的旋转。它已被用来制造快速光开关、调制器、循环器、隔离器以及磁场和电流传感器,对这些应用,反磁和顺磁玻璃以块状或纤维形态使用。为了使达到产生旋转要求值的磁场和材料长度最小化,玻璃的 Verdet 常数应尽可能地大。为了旋转和隔离的均匀性,法拉第旋转玻璃也必须光学均匀且无双折射。在高功率激光应用场合,非线性折射率和光损伤阈值是需要考虑的因素。所以,对光学和激光玻璃所严格要求的特征也适用于法拉第旋转玻璃。

在位于图 12-6 的右上角的高折射率和高色散玻璃中发现了最大的反磁 Verdet 常数。含有诸如 $Te^{3+}$,$Bi^{3+}$ 和 $Pb^{2+}$ 等大的、易极化的外电子壳层离子作网络形成体和诸如 $Tl^{+}$,$In^{3+}$,$Sb^{3+}$,$La^{3+}$,$Ti^{4+}$,$Nb^{5+}$ 和 $Ta^{5+}$ 的氧化物作网络改性体的玻璃具有大的 Verdet

常数(Borrelli,1964)。非氧化物玻璃中,铍和铝的氟化物几乎不显示色散,因而具有小的Verdet常数。另一方面,硫系玻璃具有非常高的色散和大的Verdet常数,因而适合用在红外区域(Stephanov,1974)。因为在长波极限 $hc/\lambda \ll E_g$,反磁Verdet常数随 $1/\lambda^2$ 变化,所以,$V_{dia}$ 可通过选择工作波长靠近基本吸收带隙能量的材料而得到提高。但是,对应用而言,如果材料的品质因素为 $V_{dia}/\alpha$,必须同时考虑 $V_{dia}$ 和吸收系数 $\alpha$ 对波长的依赖关系。表12-7给出了好几种代表性玻璃的Verdet常数。$V_{dia}$ 对温度的依赖关系很小,这使得反磁玻璃在高稳定性法拉第效应传感器上的应用具有吸引力。对 $SiO_2$,BK7和SF57玻璃,测量到的 $(dV/dT)/V$ 值约为 $10^{-4}$/K(Williams 等,1991)。

• p. 658 •

**表 12-7 一些玻璃的 Verdet 常数**(633nm,300K)

| 反磁 | | | 顺磁 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 玻璃 | $\nu_d$ | $V$(rad/T·m) | 玻璃 | 离子 | $V$(rad/T·m) |
| 三硫化二砷玻璃 | — | 74 | 硼硅酸盐玻璃(FR-5) | $Tb^{3+}$ | −71 |
| 铅铋镓酸盐玻璃 | — | 42 | 偏磷酸盐玻璃 | $Tb^{3+}$ | −54 |
| 铅硅酸盐玻璃 | 20 | 29 | 偏磷酸盐玻璃 | $Pr^{3+}$ | −40 |
| 碱土硅酸盐玻璃 | 36 | 11 | 氟磷酸盐玻璃(FR-7) | $Tb^{3+}$ | −35 |
| 硼硅酸盐玻璃 | 64 | 4.1 | 磷酸盐玻璃(FR-4) | $Ce^{3+}$ | −31 |

顺磁Verdet常数的大小及其与波长和温度的关系随顺磁离子的选择而改变。镧系离子的法拉第旋转涉及到 $4f^n-4f^{n-1}5d$ 电偶极跃迁,所以像 $Ce^{3+}$,$Tb^{3+}$ 和 $Eu^{2+}$ 这类具有低5d态的离子,具有大的 $V_{para}$。而这些离子在可见-近红外区域也具有大的透明区域。因为 $V_{dia}$ 和 $V_{para}$ 的符号相反,所以最好的基质玻璃是那些具有低色散并能掺入大量顺磁离子的玻璃。几种稀土掺杂玻璃的 $V_{para}$ 值包括在表12-7中。

在长波区域,$V_{para}$ 与波长的关系也是 $1/\lambda^2$。当入射光波长通过共振区域时,接近尖锐共振处,$V_{para}$ 得到增强并改变符号(Collocott 和 Taylor,1978)。除非在非常低温度($T<$ 20K)下,$V_{para}$ 都随 $1/T$ 变化,所以在低温下工作可增大 $V_{para}$。用在自聚焦甚为重要的高功率激光器中的法拉第旋转材料的品质因数为 $V/n_2$。正如图12-6和图12-13证实的那样,低折射率的氟化物玻璃是顺磁离子很具吸引力的基质玻璃,因为它们的 $V_{para}$ 和 $n_2$ 都小。

### 12.4.8 声光玻璃

声波通过光弹效应在材料中产生一随时间改变的折射率光栅,该光栅间隔等于声波波长,光栅深度由换能器的驱动功率决定。在介质中传输的光被光栅从垂直于声波传播的方向偏转布拉格角 $\Theta$。

$$\sin\Theta_B = \frac{1}{2}\cdot\frac{\lambda}{\Lambda} \tag{12-57}$$

其中,$\lambda$ 和 $\Lambda$ 分别为光波长和声波长。这一现象提供了光快速偏转和调制的方法,在显示技术上得到了应用。

对高度为 $H$、相互作用长度为 $L$ 的换能器,其衍射效率为(见 Gottlieb,1986):

$$\frac{I}{I_0} = \sin^2\left(\frac{\pi^2}{2}\frac{L}{H}\frac{P_a}{\lambda^2}\frac{n^6p^2}{\rho v^3}\right)^{1/2} \tag{12-58}$$

其中 $P_a$ 为声波功率，$p$ 为光弹常数，$\rho$ 是密度，$v$ 是声速。对一种声光材料，除了要求在光波和声波波长处具有小的损耗外，也应该具有大的折射率和小的声速。这些材料包括含有重阳离子的玻璃，例如铅硅酸盐或锑酸盐玻璃和硫系玻璃。从方程(12-58)可以得出声光材料的品质因数为

$$M = \frac{n^6 p^2}{\rho v^3} \tag{12-59}$$

· p. 659 ·

几种玻璃的性质和品质因数在表 12-8 中进行了比较。玻璃的选择还取决于其工作波长。和晶体相比，玻璃更具有吸引力，因为它们是各向同性的，能够以高光学质量大尺寸地进行制备。

**表 12-8 一些声光玻璃的性质**(Gottlieb，1986；Izumitani，1986)

| 材　　料 | 透明区域 (μm) | 折射率 (0.663μm) | 声　速 (km/s) | 相对品质因数 $M^a$ |
|---|---|---|---|---|
| 熔石英玻璃($SiO_2$) | 0.2—4.0 | 1.46 | 5.96 | 1.0 |
| 铅硅酸盐玻璃(SF59) | 0.46—2.5 | 1.95 | 3.20 | 12.6 |
| 锑酸盐玻璃(AOT5) | 0.47—2.7 | 2.09 | 3.40 | 21.5 |
| $TeO_2$(晶体) | 0.35—5.0 | 2.26 | 4.20(L) | 22.8 |
| | | | 0.616(S) | 525.0 |
| 三硫化二砷 | 0.6—11 | 2.61 | 2.6 | 256.0 |

L——纵波，S——剪切波。

a 品质因素 $M=n^6p^2/\rho v^3$ 相对于二氧化硅的品质因数。

### 12.4.9 辐射探测玻璃

玻璃以两种形式用在高能辐射和粒子的探测上，作为纯玻璃用于探测高能粒子产生的 Cerenkov 辐射；作为掺杂玻璃用于 X 射线、γ 射线、带电粒子和中子辐射引起的闪烁现象的探测。当粒子以大于光速($c/n$)在折射率为 $n$ 的介质中传输时，将产生 Cerenkov 辐射。因为 Cerenkov 辐射位于蓝紫光区域，为了探测这类辐射，玻璃必须在此区域保持好的透明度。具有折射率 $n \geqslant 1.7$ 的大型块状光学玻璃已经用在 Cerenkov 计数器中，这类计数器能探测在真空中以 0.6 倍光速传输的粒子。

高能粒子和电离辐射可通过玻璃中的发荧光成分(过渡金属离子、有机染料、分子基团等)激发的闪烁现象加以探测。吸收引起中心能级激发，接着发生二次辐射和弛豫过程，这将产生大量的电子-孔穴对、激活体的随后激发，以及能被光电倍增管或其它适当探测器探测的荧光。闪烁玻璃有用于能量测量的块体形状，或用于粒子跟踪的光纤形状。

闪烁玻璃通过掺入那些用作发磷光或激光的离子而加以制造。但通过电离辐射激发的荧光效率和光辐射产生的荧光效率是不一样的。闪烁玻璃的开发由 Ginther(Ginther 和 Schulman，1958；Ginther，1960)首先发起，被研究的玻璃为 Ce 激活的锂镁铝硅酸盐玻璃，这种玻璃的改进品至今仍在使用。$Ce^{3+}$ 的 5d－4f 跃迁能产生波长约为 400nm 的荧光，这正和光阴极的光谱灵敏度峰值很好地匹配。因为 $Ce^{4+}$ 的吸收与 $Ce^{3+}$ 的发射相重叠，为确保 Ce 为三价状态，这类玻璃在还原条件下制备。基质玻璃的化学成分影响截止功率和总

的探测效率。为增加密度而含有大量 BaO 的 Ce 激活玻璃已经被研究用于电子和强子能量计(Bross,1986)。

· p. 660 ·

Ce 激活玻璃也用于中子探测,其中$^{6}Li$是中子敏感元素(Spowart,1976,1977)。$^{6}Li$和中子作用产生一能量为 2.72MeV 的氚核和一能量为 2.04MeV 的 $\alpha$ 粒子,导致 $Ce^{3+}$ 荧光的激发。制造闪烁玻璃使用 Li 的自然同位素丰度,即富$^{6}Li$(95%)或富$^{7}Li$(99.9%);重量百分含量范围在 2.5－7.5%。这些玻璃的 $Ce^{3+}$ 荧光衰减由快分量(约 20ns)和慢分量(约 60ns)组成。和俘获中心相关连的更长寿命的衰减也可存在于闪烁玻璃中。玻璃的辐射损伤(色心形成)惰性对在高辐射强度环境中的应用很重要。

高电离带电粒子的轨迹也能在玻璃中记录下来,并能通过选择性地沿着轨迹用氢氟酸或氢氧化钠浸蚀而显示出来。形成的锥形腐蚀坑的半角是粒子电离速率的一种量度。在针对这种应用而研究的许多玻璃中,磷酸盐玻璃的灵敏度(沿粒子轨迹的刻蚀速度对总的刻蚀速度之比)最大,电荷分辨率最高(Wang 等,1988)。这些玻璃的应用包括在加速器中相对论重宇宙射线的质量和原子序数的辨别以及相对论重核的高分辨率研究。

含钴或银的磷酸盐玻璃用于个人射线计量器,暴露于辐射时,玻璃中的钴由于色心的形成而着色,含银磷酸盐玻璃被辐射而产生银粒子。玻璃中被紫外辐射激发的荧光被用来测量辐射剂量。

### 12.4.10 辐射屏蔽玻璃

玻璃被用来远程观察辐射环境,如 X 射线装置,核研究中的热室、用于食品保存、医学消毒和医疗设备的辐射装置。在这些应用中,光学玻璃必须提供适当的屏蔽,且暴露于辐射而不褪色。高铅玻璃被用作辐射屏蔽玻璃,这些玻璃的吸收约为具有同样厚度铅的吸收的一半。

当普通的石英玻璃和多组分玻璃暴露于电离辐射和高能粒子时,产生带电载流子和各种原子缺陷,引起电子(电荷重排)损伤,而且,如果粒子有足够的动量,还将引起原子或离子位移损伤(Williams 和 Friebele,1986)。当辐射剂量为—$10^{2}$Gy 时,玻璃开始着色(变褐色),在辐射剂量达到 $25\times10^{4}$Gy 时,玻璃变黑。已经开发出抗辐射玻璃来克服这种着色问题,这是通过向玻璃中引入少量多价离子来完成的,多价离子作为电子接受体,可降低产生稳定色心的几率。通常使用的离子为 Ce,它以 $CeO_2$ 形式加入,含量为 0.3wt%-3.0wt%。

· p. 661 ·

### 12.4.11 光敏玻璃

光敏玻璃是一类光学性质可通过光/热处理而改变的特种玻璃,其中就有光致变色玻璃,这类玻璃在紫外光或短波长光照射下改变颜色,而当光撤去时又回复到原来的状态。在眼科和建筑应用上,当暴露于强光时,这类玻璃在 400—700nm 区域的透过率可降低 50%以上。

在强还原的碱金属硅酸盐玻璃和其它多组分硅酸盐和硼硅酸盐玻璃中,在含有晶态悬浮体的玻璃中,以及在卤化银(Araujo,1977)着色的玻璃中,都观察到了光致变色现象。





透明的光致变色玻璃可以通过以下工艺制造:从均匀的含有溶解的银和卤素离子的玻璃开始,加热使其产生卤化银沉淀(Stookey 等,1978;Mauer,1958)。有许多不同的基质玻璃可供选用。成分的选择,特别是卤化物的选择和热处理影响光致变色性质。可能的成分改变的大范围和严格的热处理将产生宽广的透射光谱,不同变色速度和还原时间。

光致变色的机理是复杂的,包括沉积动力学和带电载流子的扩散(Araujo,1977)。运用小粒子散射理论,多色玻璃中颜色的变化可归因于在碱金属卤化物单晶上银粒子的特定几何形状(Borrelli 等,1979)。

光敏玻璃的另外一个例子是以 $CeO_2$ 作光敏剂以及银、金或钯氧化物作成核剂的锂硅酸盐玻璃。

受到紫外光照射或电离辐射时,这种玻璃通过下列过程发生光致成核:$Ce^{3+}+h\nu\rightarrow Ce^{4+}+e^-$,通过加热,电子扩散到银离子,发生 $Ag^++e^-\rightarrow Ag^0$,进一步热处理,使 $Ag^0$ 原子团聚形成银胶体粒子。这些银粒子分散在玻璃中并作为晶体生长的成核中心,这种晶体生长在较高温度热处理时继续进行,由于结晶过程仅发生在暴露于电离辐射的区域,因此,可能用来进行空间选择性化学加工、光雕刻和照相(见 11 卷第 5 章)。

正如在 12.4.10 节所提到的,在负面意义上,大多数玻璃是光敏性的,因为暴露于紫外或电离辐射时,它们改变颜色(过曝现象)。为了防止光泵浦激光玻璃和紫外灯的玻璃发生过曝现象,可将少量(≤1%)诸如铈、锑和钼之类的多价离子加入到玻璃中。过曝现象还和过渡金属离子的价态变化有关。这种反应例子包括:$Mn^{2+}+h\nu\rightarrow Mn^{3+}+e^-$,$Fe^{3+}+e^-\rightarrow Fe^{2+}$ 和 $Eu^{2+}+Ti^{4+}\rightarrow Eu^{3+}+Ti^{3+}$。

## 12.5 未来发展

光学玻璃化学成分的历史表明其在过去一个世纪的重要发展(Marker 和 Scheller,1988)。但是,对在红外或紫外区域具有扩展的透过范围、改进的力学性质和易于制造、质量更轻、化学稳定性更好和使用成本较低或毒性较少原料的玻璃的要求不断发展。近年来,各种努力不仅投入到寻找新的和具有性质更宽的改进型光学玻璃,而且也投入到保持现有的玻璃性质。对健康和环境的关心有必要在继续保持玻璃在玻璃图中位置不变的基础上再重新鉴别光学玻璃的成分。例如,放射性氧化钍已被钇、镓和镱的氧化物替代,氧化镉已被锌和铌的氧化物所替代。像铍这类元素,尽管具有一些吸引人的光学性质,但由于它们的毒性,不能获得商业应用。同样的情况也涉及到诸如铅、砷、锑和汞等重金属。

· p. 662 ·

尽管玻璃形成系统的成分空间已经被广泛探索和开发(Izumitani,1986),但为了特殊应用,为优化某种性质面制订的新玻璃成分不断出现。这些开发是经验性的,以过去的研究和观测作为指导。我们对简单玻璃的物理和光学性质进行可靠的从头计算的能力仍然很有限,更不用说复杂的多组分玻璃了。估计这种状况还将维持一段时间(Weber,1990)。

今天,光学玻璃的寻找和选择可以通过用包含玻璃组分和性质的计算机数据库来完成(Suzuki,1991)。运用这些数据库,很容易取得完整的玻璃图、部分色散和许多其它性质。作为进一步给光学设计入员提供的一种便利,可以得到产生新玻璃图的软件,这种新玻璃图由特选的能满足特殊性质标准的玻璃组成。专家系统也被用来导出具有理想物理

性质玻璃的多元成分(Makishima,1991)。

## 12.6 致 谢

本工作由美国能源部下属的 Lawrence Livermore 国家实验室赞助,合同编号为 W-7405-ENG-48。文中引用的任何特种商品的名称、商标、制造商等并未通过法律程序,也并不一定得到了美国政府或加州大学的应允、推荐和支持。

## 12.7 参 考 文 献


Araujo, R. J. (1977), in: *Treatise on Materials Science and Technology* Vol. 12: Tomozawa, M., Doremus, R. H. (Eds.). New York: Academic Press, p. 91.

Adair, R., Chase, L. L., Payne, S. A. (1987), *J. Opt. Soc. Am. B 4*, 875.

Bagley, B. G., Vogel, E. M., French, W. G., Pasteur, G. A., Gan. J. N., Tauc, J. (1976), *J. Non-Cryst. Solids 22*, 423.

Bamforth, C. R. (1977), *Color Generation and Control in Glass*. Amsterdam: Elsevier.

Barnes Jr., W. P. (1979), in: *Applied Optics and Optical Engineering* Vol. 7. New York: Academic Press, p. 97.

Bartholomew, R. F. (1982), in: *Treatise on Materials Science and Technology* Vol. 22: Tomozawa, M., Doremus, R. H. (Eds.). New York: Academic Press, p. 75.

Becquerel, H. (1897), *Compt. Rend. 125*, 679.

Behrens, E. G., Powell, R. C., Blackburn, D. H. (1990), *J. Opt. Soc. Am. B 7*, 1437.

Bendow, B. (1973), *Appl. Phys. Lett. 23*, 133.

Bendow, B. (1977), *Ann. Rev. Mater. Sci. 7*, 23.

Blankenbecker, R., Hagerty, J. J., Pulsifer, D. N., Rindone, G. E. (1991), *J. Non-Cryst. Solids 129*, 109.

Bliss, E. S., Speck, D. R., Holzrichter, J. F., Erkkila, J. H., Glass, A. J. (1974), *Appl. Phys. Lett. 25*, 448.

Bloembergen, N. (1965), *Nonlinear Optics*. New York: Benjamin.

Boling, N. L., Glass, A. J., Owyoung, A. (1978), *IEEE J. Quantum Electron. QE-14*, 601.

Born, M., Wolf, E. (1980), *Principles of Optics*, 6th ed. Oxford: Pergamon Press.

Borrelli, N., Hall, D. W. (1991), in: *Optical Properties of Glass*: Kreidl, N. J., Uhlmann, D. R. (Eds.). Cincinnati, OH: American Ceramic Society.

Borrelli, N., Hall, D. W., Holland, H. J., Smith, D. W. (1987), *J. Appl. Phys. 61*, 5399.

Borrelli, N. F., Chodak, J. B., Nolan, D. A., Seward III, T. P. (1979), *J. Opt. Soc. Am. 69*, 1514.

Borrelli, N. F. (1964), *J. Chem. Phys. 41*, 3289.

Bross, A. D. (1986), *IEEE Trans. Nucl. Sci. 33*, 144.

Bruckner, R., Chun, H. U., Goretzki, H. (1978), *Glastechn. Ber. 51*, 1.

Bruckner, R., Chun, H. U., Goretzki, H., Sammet, M. (1980), *J. Non-Cryst. Solids 42*, 49.

Buckingham, A. D., Stephens, P. J. (1966), *Am. Rev. Phys. Chem. 17*, 399.

Cole, H. (1950), *J. Soc. Glass Tech. 34*, 220.

Collocott, S. J., Taylor, K. N. R. (1978), *J. Phys. C 17*, 562.

Cook, L., Mader, K. H. (1982), *J. Am. Ceram. Soc. 65*, 597.

Cook, L. M., Stokowski, S. E. (1986), in: *Handbook of Laser Science and Technology* Vol. 4. Boca Raton, FL: CRC Press.

Crisp, M. D., Boling, N. L., Dube, G. (1972), *Appl. Phys. Lett. 21*, 364.

DiDomenico Jr., M. (1972), *Appl. Optics 11*, 652.

Dumbaugh, W. H. (1985), *Opt. Eng. 24*, 257.

Dumbaugh, W. H., Morgan, D. W. (1980), *J. Non-Cryst. Solids 38/39*, 211.

Fanderlik, I. (1983), *Optical Properties of Glass*. Amsterdam: Elsevier, p. 38.

Faraday, M. (1830), *Trans. Roy. Soc. (London) 120, II*, 1.

Feldman, A., Horowitz, D., Waxler, R. M. (1973), *IEEE J. Quantum Electron. QE-9*, 1054.

Feltz, A., Burckhardt, W., Voigt, B., Linke, D. (1991), *J. Non-Cryst. Solids 129*, 31.

Galant, V. E. (1979), *Sov. J. Glass Phys. Chem. 5*, 604.

Gerth, K., Kloss, Th., Pohl, H.-J. (1991), *J. Non-Cryst. Solids 129*, 12.

Ginther, R. J. (1960), *IRE Trans. Nucl. Sci. NS-7*, 28.

Ginther, R. J., Schulman, J. H. (1958), *IRE Trans. Nucl. Sci. NS-5*, 92.

Gliemeroth, G. (1983), *J. Non-Cryst. Solids 47*, 57.

Goldstein, N. P., Sun, K. H. (1979), *Am. Ceram. Soc. Bull. 58*, 1182.

Gottlieb, M. (1986), in: *Handbook of Laser Science and Technology*, Vol. 4, Boca Raton, FL: CRC Press, p. 319.

Hache, F., Ricard, D., Flytzanis, C. (1986), *J. Opt. Soc. Am. B 3*, 1647.

Hall, D. W., Newhouse, M. A., Borrelli, N. F., Dumbaugh, W. H., Weidman, D. L. (1989), *Appl. Phys. Lett. 54*, 1293.

Hall, D. W., Weber, M. J. (1991), in: *Handbook of Laser Science and Technology*, Supplement I – *Lasers*. Boca Raton, FL: CRC Press, p. 139.

Hall, D. W., Haas, R., Krupke, W. F., Weber, M. J. (1983), *IEEE J. Quantum Electron. QE-19*, 1704.

Hellwarth, R. W. (1977), *Prog. Quantum Electron 5*, 1.

Heiman, D., Hellwarth, R. W., Hamilton, D. S. (1978), *J. Non-Cryst. Solids 34*, 63.

Hill, K. O., Fujii, Y., Johnson, D. C., Kawasaki, B. S. (1978), *Appl. Phys. Lett. 32*, 647.

Huff, N. T., Call, A. D. (1973), *J. Am. Ceram. Soc. 56*, 55.

Hüfner, S. (1978), *Optical Spectra of Transparent Rare-Earth Compounds*. New York: Academic Press.

Huggins, M. L., Sun, K. H. (1943), *J. Am. Ceram. Soc. 26*, 4.

Iga, K., Kokubum, Y., Oikawa, M. (1984), *Fundamentals of Microoptics*. New York: Academic.

Izumitani, T. S. (1986), *Optical Glass*. New York: Amer. Inst. Physics.

Jain, R. K., Lind, R. C. (1983), *J. Opt. Soc. Am. 73*, 647.

Jacobs, R. R., Weber, M. J. (1976), *IEEE J. Quantum Electron. QE-12*, 102.

Jen, J. S., Kalinowski, M. R. (1980), *J. Non-Cryst. Solids 38/39*, 21.

Kittel, C. (1976), *Introduction to Solid State Physics*, 5th ed. New York: Wiley, p. 324.

Kramer, M. A., Tompkin, W. P., Boyd, R. W. (1986), *Phys. Rev. A 34*, 2026.
Kreidl, N. J. (1983), in: *Glass: Science and Technology* Vol. 1. New York: Academic Press, p. 105.
Layne, C. B., Lowdermilk, W. H., Weber, M. J. (1977), *Phys. Rev. B 16*, 10.
Makishima, A., Mitomo, M., Monma, H., Mizutani, N., Yasui, I., Futagami, T. (1991), in: *Computer Aided Innovation of New Materials:* Doyama, M., Suzuki, T., Kihara, J., Yamamoto, R. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, p. 891.
Marion, J. E., Weber, M. J. (1991), *Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 28*, 271.
Marion, J. E. (1986), *Appl. Phys. Lett. 47*, 694; (1986) *J. Appl. Phys. 60*, 69; (1987) *J. Appl. Phys. 63*, 1595.
Marker, A. J., Scheller, R. J. (1988), in: *Advances in the Fusion of Glass*. Cincinnati, OH: American Ceramics Society, p. 4.1.
Mauer, R. D. (1958), *J. Appl. Phys. 29*, 1.
Mohler, E., Thomas, B. (1980), *Phys. Rev. Lett. 44*, 543.
Moore, D. T. (1980), *Appl. Optics 19*, 1035.
Morey, G. W. (1954), *Properties of Glass*, 2nd ed. New York: Reinhold.
Nassau, K. (1986), in: *Defects in Glass:* Galeener, F. L., Griscom, D. L., Weber, M. J. (Eds.). Pittsburgh, PA: Materials Research Society, p. 427.
Neuroth, N. (1987), *Opt. Eng. 26*, 96.
Nissle, T. K., Babcock, C. L. (1973), *J. Am. Ceram. Soc. 56*, 596.
Olbright, G. R., Peyghambarian, N. (1986), *Appl. Phys. Lett. 48*, 1184.
Osterberg, U., Margulis, W. (1986), *Opt. Lett. 11*, 516; (1987) *Opt. Lett. 12*, 57.
Patek, K. (1970), *Glass Lasers*. London: Butterworths.
Pinnow, D. A., Rich, T. C., Ostermayer, F. W., DiDomenico, M. (1973), *Appl. Phys. Lett. 22*, 527.
Pockels, F. (1902), *Ann. Physik 9*, 220; (1903) *Ann. Physik 11*, 651.
Potter, B. G., Simmons, J. H. (1988), *Phys. Rev. B 37*, 10838.
Powell, R. J., Spicer, W. E. (1970), *Phys. Rev. B 2*, 2182.
Quelle Jr., F. W. (1966), *Appl. Optics 5*, 633.
Rawson, H. (1980), *Properties and Applications of Glass*. Amsterdam: Elsevier.
Riedel, E. P., Baldwin, G. D. (1967), *J. Appl. Phys. 38*, 2720.
Schaefer, Cl., Nassenstein, H. (1953), *Z. Naturforschung 8a*, 90.
Shchavelev, O. S., Babkina, V. A. (1970), *Sov. J. Opt. Technol. 37*, 604.
Shchavelev, O. S., Babkima, V. A., Elina, N. N., Didenko, L. A., Mit'kin, V. M., Molev, V. I. (1976), *Sov. J. Opt. Technol. 43*, 422.
Shchavelev, O. S., Plutalova, N. Y. (1978), *Sov. J. Glass Phys. Chem. 4*, 81.
*Schott Optical Glass Catalog* (1982), Schott, Mainz, Germany.
Schroeder, J. (1977), in: *Treatise on Materials Science and Technology* Vol. 12: Tomozawa, M., Doremus, R. H. (Eds.). New York: Academic Press, p. 157.
Schroeder, J. (1980), *J. Non-Cryst. Solids 75A*, 163.
Serber, R. (1932), *Phys. Rev. 41*, 489.
Sheik-Bahne, M., Hagen, D. J., Van Stryland, E. W. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 96.
Shen, Y. R. (1984), *The Principles of Nonlinear Optics*. New York: Wiley.
Sigel Jr., G. H. (1977), in: *Treatise on Materials Science and Technology* Vol. 12: Tomozawa, M., Doremus, R. H. (Eds.). New York: Academic Press, p. 5.
Sinka, N. K. (1978), *Phys. Chem. Glass 19*, 69.
Smith, H. L., Cohen, A. J. (1963), *Phys. Chem. Glass 4*, 173.
Spowart, A. R. (1976), *Nucl. Instr. Meth. 135*, 441.
Spowart, A. R. (1977), *Nucl. Instr. Meth. 140*, 19.
Stepanov, S. A. (1974), *Sov. J. Opt. Technol. 41*, 179.
Stokowski, S. E. (1987), in: *Lasers, Spectroscopy and New Ideas:* Yen, W. M., Levenson, M. D. (Eds.). Berlin: Springer, p. 47.
Stolen, R. H., Lin, C. (1978), *Phys. Rev. A 17*, 1448.
Stolen, R. H., Tom, H. W. K. (1987), *Opt. Lett. 12*, 585.
Stookey, D., Beall, G. H., Pierson, J. E. (1978), *J. Appl. Phys. 49*, 5114.
Suzuki, Y. (1991), *Ceram. Bull. 70*, 219.
Szigeti, B. (1950), *Proc. Roy. Soc. (London) A 204*, 51.
Tashiro, M. (1956), *J. Soc. Glass Technol. 195*, 353.
Thompkin, W. R., Boyd, R. W., Hall, D. W., Tuk, P. A. (1987), *J. Opt. Sci. Am. B 4*, 1030.
Tomlinson, W. J. (1988), *Phys. Stat. Sol. 150*, 854.
Turner, W. H. (1973), *Appl. Optics 12*, 480.
Urbach, F. (1953), *Phys. Rev. 92*, 1324.
Van de Hulst, H. C. (1957), *Light Scattering by Small Particles*. New York: Wiley.
Vogel, E. M. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 719.
Vogel, E. M., Weber, M. J., Krol, D. M. (1991), *Phys. Chem. Glass*, in press.
Volf, M. B. (1988), *Mathematical Approach to Glass*. Amsterdam: Elsevier.
Wang, S., Barwick, S. W., Ifft, D., Price, P. B., Westphal, A. J., Day, D. E. (1988), *Nucl. Instr. Meth. B 35*, 43.
Waxler, R. M., Gleek, G. W., Malitson, I. H., Dodge, M. J., Hahn, T. A. (1971), *J. Res. Nat. Bur. Stand. 75A*, 163.
Weber, M. J. (1990), *J. Non-Cryst. Solids 123*, 208.
Weber, M. J. (1981), in: *Laser Spectroscopy in Solids:* Yen, W. M., Selzer, P. M. (Eds.). Berlin: Springer, p. 189.
Weber, M. J., Milam, D., Smith, W. L. (1978a), *Opt. Engin. 17*, 463.
Weber, M. J., Cline, C. F., Milan, D., Smith, W. L., Heiman, D., Hellwarth, R. W. (1978b), *Appl. Phys. Lett. 32*, 403.
Weber, M. J. (1991), *Handbook of Laser Science and Technology*, Supplement 1 – Lasers. Boca Raton, FL: CRC Press.
Wemple, S. H. (1973), *Phys. Rev. B 7*, 3767.
Wemple, S. H. (1977), *J. Chem. Phys. 67*, 2151.
Williams, P. A., Rose, A. H., Day, G. W., Milner,

T. E., Deeter, M. N. (1991), *Appl. Opt. 30*, 1176.

Williams, R. T., Friebele, E. J. (1986), in: *Handbook of Laser Science and Technology* Vol. 3. Boca Raton, FL: CRC Press, p. 299.

Winkelmann, A., Schott, O. (1894), *Ann. Phys. Chem. 51*, 697.

Wood, R. M. (Ed.) (1990), *Selected Papers on Laser Damage in Optical Materials* Vol. MS 24. Bellingham, WA, SPIE Press.

Zeiger, H. J., Pratt, G. W. (1973), *Magnetic Interaction in Solids*. Oxford: Clarendon Press.

## 一般阅读资料

Bamford, C. R. (1977), *Color Generation and Control in Glass*. Amsterdam: Elsevier.

Bamford, C. R., Nicoletti, F., Gliemeroth, G., Russo, V., Marechal, A. (Eds.) (1982), "Proc. Conf. on Optical Glass and Optical Materials", *J. Non-Cryst. Solids 47*, 1–296.

Fanderlik, I. (1983), "Optical Properties of Glass", *Glass Science and Technology* Vol. 5. Amsterdam: Elsevier.

Izumitani, T. S. (1986), *Optical Glass*. New York: American Institute of Physics.

Kreidl, N., Uhlmann, D. (Eds.) (1991), *Optical Properties of Glass*. Cincinnati, OH: Am. Ceram. Soc.

Tomozawa, M., Levy, R. A., MacCrone, R. K., Doremus, R. H. (Eds.) (1980), "Electrical, Magnetic and Optical Properties of Glasses, Proc. 5th Intern. Conf. on Glass Science", *J. Non-Cryst. Solids 40*, 1–640.

Weyl, W. A. (1951), *Coloured Glasses*. Sheffield, U. K.: Society of Glass Technology.

Weber, M. J. (Ed.) (1986), "Optical Materials", *Handbook of Laser Science and Technology* Vol. 3, 4 and 5. Boca Raton, FL: CRC Press.

# 13　玻璃的力学性质

**Rolf Brückner**

Technische Universität Berlin, Anorganische Werkstoffe, Berlin, Federal Republic of Germany

（唐晓东译　侯立松校）

## 目　录

## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $a$ | 长度 |
| $A$ | 裂纹扩展参数 |
| $b$ | 宽度 |
| $c$ | 回弹值 |
| $c_p$ | 比热 |
| $C$ | 应力-光学系数 |
| $D$ | 拉伸强度的相对分布 |
| $E$ | 杨氏模量 |
| $E_i$ | 第 $i$ 个氧化物的比弹性因子 |
| $E(t)_{max}$ | 弛豫模量 |
| $f$ | 因子 |
| $F$ | 负载(单位:牛顿) |
| $F_Z$ | 拉力 |
| $G$ | 剪切模量 |
| $G_I$ | 比断裂能 |
| $G_{SP}$ | 比断裂能 |
| $h$ | 变形率 |
| $k$ | 玻尔兹曼常量 |
| $K$ | 压缩模量 |
| $K_{ad}$ | 绝热压缩模量 |
| $K_{iso}$ | 等温压缩模量 |
| $K_I$ | I 型应力强度因子 |
| $K_{IC}$ | I 型临界应力强度因子 |

| | |
|---|---|
| $l$ | 长度 |
| $M_r$ | 分子量 |
| $\dot{m}$ | 质量流动 |
| $\Delta n$ | 双折射 |
| $N$ | 干涉级 |
| $p_i$ | 第 $i$ 个氧化物含量(wt%或 mol%) |
| $Q$ | 活化能 |
| $r$ | 距离 |
| $\bar{r}$ | 平均原子间距 |
| $t$ | 时间 |
| $T$ | 绝对温度 |
| $T_s$ | 表面温度 |
| $T_i$ | 体内温度 |
| $T_D$ | 拉制温度 |
| $T_g$ | 玻璃转变温度 |
| $U$ | 离解能 |
| $v_l$ | 纵向声速 |
| $V_f$ | 断裂或开裂速度 |
| $V_i$ | 由离子半径计算的特征因子 |
| $V_t$ | 离子堆积密度 |
| $\beta$ | 体积热膨胀 |
| $\gamma$ | 剪切角或扭曲角 |
| $\gamma$ | 表面能 |
| $\delta$ | 相对路程差 |
| $\delta_{ik}$ | Kronecker 符号 |
| $\boldsymbol{\varepsilon}$ | 形变张量 |
| $\eta$ | 黏度 |
| $\varkappa$ | 压缩率 |
| $\lambda$ | 波长 |
| $\mu$ | 泊松比 |
| $\nu$ | 表面自由能 |
| $\rho$ | 玻璃密度 |
| $\rho$ | 密度 |
| $\boldsymbol{\Sigma}$ | 应力张量 |
| $\sigma$ | 拉伸或压缩应力 |
| $\sigma_0, \varepsilon_0$ | 幅度 |
| $\sigma_a$ | 外加应力 |
| $\sigma_p$ | 预应力 |

| | |
|---|---|
| $\sigma_w$ | 工作应力 |
| $\sigma_{in}$ | 惰性环境中的强度 |
| $\sigma_{ax}$ | 轴向压应力 |
| $\tau$ | 弛豫时间 |
| $\tau$ | 剪切应力 |
| $\varphi$ | 相位角 |
| $\omega$ | 频率 |

| | |
|---|---|
| ht | 高温 |
| MH | 显微硬度 |
| MHK | Knoop 显微硬度(努氏显微硬度) |
| MHV | Vickers 显微硬度(维氏显微硬度) |

• p. 669 •

# 13.1 引　　言

在这一章中，我们将不仅对玻璃而且对玻璃熔体的力学性质进行论述。这是因为，从稳态的玻璃液经过亚稳态的过冷玻璃液到热力学上为非稳态的玻璃(玻璃态)是一个没有显著的结构和相变化的连续转变过程。对于稳态和亚稳态的了解，即使是部分了解，也会有助于我们更好地了解玻璃的性质，反之亦然。此外，主要由于分子动力学的原因，坚硬玻璃的性质和相应的玻璃熔体性质有着本质的不同。通常描述室温下材料和最普遍、最典型的玻璃，如硅酸盐玻璃、氧化物玻璃，其起始点应该是从低于玻璃转变温度 $T_g$ 下的熔融态开始的。仅当力学性质发生变化且弛豫和流动现象越来越占主导地位时，接近和高于 $T_g$ 的温度区域中玻璃的力学性质才受到研究。

# 13.2　作为弹性固体材料的玻璃

## 13.2.1　玻璃的弹性性质

### 13.2.1.1　理论基础

当固态物体受力产生形变时，物体的形变和所受外力或外应力可以用应力张量分量 $\boldsymbol{\Sigma}$ 和形变张量分量 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 描述，每个张量都由九个分量组成。如果物体内部不存在应力(例如冷却时产生的应力)，而物体又是立方体或各向同性的，例如缓慢冷却的玻璃，两个张量是对称的，于是各张量的分量减少到6个。两个张量间的关系就是所谓的应力-应变和应变-应力方程组，有关的物理性质有的是已知的，未知的可以通过计算获得。当应变量为已知时，应力可以通过下列应力-应变方程求得：

$$\sigma_{ik} = \frac{E}{1-\mu}\varepsilon_{ik} + \frac{\mu E}{(1+\mu)(1-2\mu)}\sum \varepsilon_{ik}\delta_{ik} \tag{13-1}$$

其中，$\delta_{ik}$为 Kronecker 符号($i=k$ 时，$\delta_{ik}=1$；$i\neq k$ 时，$\delta_{ik}=0$)；$i,k$ 表示空间方向 $x,y,z$；$i=k$ 时的应力和应变分量称为法向分量或正交分量，$i\neq k$ 时的应力和应变分量称为剪切分量。

当应力为已知时，应变-应力方程如下式所示：

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{xx} &= \frac{1}{E}\sigma_{xx} - \frac{\mu}{E}(\sigma_{yy}+\sigma_{zz}) \\
\varepsilon_{yy} &= \frac{1}{E}\sigma_{yy} - \frac{\mu}{E}(\sigma_{xx}+\sigma_{zz}) \\
\varepsilon_{zz} &= \frac{1}{E}\sigma_{zz} - \frac{\mu}{E}(\sigma_{xx}+\sigma_{yy}) \\
\varepsilon_{ik} &= \frac{1}{G}\sigma_{ik} - \frac{2(1+\mu)}{E}\sigma_{ik}
\end{aligned} \tag{13-2}$$

其中，材料性质的弹性常数是：$E$ 为杨氏模量或弹性模量，$G$ 为剪切模量，$\mu$ 为泊松比。如果用 $K$ 表示压缩模量，则弹性常数间的关系由下式给出：

$$E = 2(1+\mu)G = 3(1-2\mu)K$$
$$\mu = \frac{E}{G} - 1 \tag{13-3}$$

• p. 670 •

有关这些材料性质的测量方法，在许多标准著作中都有论及，如 Schreiber 等(1973)，Davidge(1979)或 Scholze(1988)。

在很早以前的测试中就已表明，玻璃是符合 Hooke 定律的弹性材料：

$$E = \sigma/\varepsilon \tag{13-4}$$

其中，$\sigma$ 为外加张力或压应力，$\varepsilon$ 为玻璃棒的形变，$\varepsilon=\Delta l/l$，$l$ 为玻璃棒的长度，$\Delta l$ 为玻璃棒的伸长量。所以，玻璃在室温下通常是弹性体，其弹性模量越大，受应力作用时产生的形变就越小。剪切或扭曲模量也表现出类似的行为 $G=\tau/\gamma$，$\tau$ 为剪切应力，$\gamma$ 为剪切或扭曲角，$E$、$G$ 与 $K$、$\mu$ 的关系如式(13-3)所示。

13.2.1.2 与玻璃组成的关系

具有三维连接网络结构的硅酸盐玻璃，具有较大的 $E$ 值($E$=72GPa)(Deeg，1958)，如果引入碱金属氧化物则会减弱网络强度致使 $E$ 值下降(图 13-1)。在碱金属浓度相同的条件下，杨氏模量随引入阳离子场强的减小而减小。因此，自 Li-至 K-硅酸盐玻璃，$E$ 值依次减小(Deeg，1958；Kozolovskaya，1959；DeGuire 和 Brown，1984)。引入场强更大的阳离子(如 $Ca^{2+}$)可使 $E$ 值增大，加入 $Al_2O_3$ 可减少非桥氧原子数，加入 $B_2O_3$ 时，由于所谓的氧化硼反常，都使 $E$ 值增大，只要有足够的碱金属氧化物存在使 $Al^{3+}$ 的网络形成质量得到保证，使 $B^{3+}$ 变成四配位结构(Scholze，1988)。Livshits 等(1982)指出在 $25Na_2O{\cdot}xAl_2O_3(75-x)SiO_2$ 系统中，随着 $x$ 值由 0 递增到 25，$E$ 值由 59GPa 增加到 74GPa。

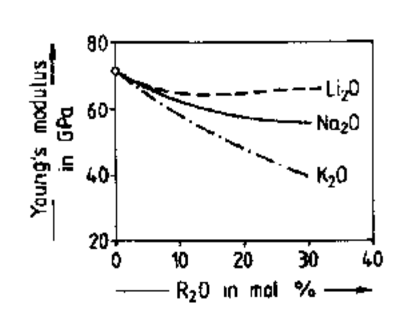


图 13-1 室温下二元碱金属硅酸盐玻璃的杨氏模量 $E$，Scholze(1988)总结的多位作者的结果

硼酸盐玻璃与硅酸盐玻璃相比，$E$ 值与碱金属氧化物表现出了完全不同的依赖关系，这和其它一些性质的情形一样。当碱金属氧化物的含量增加时，硼酸盐玻璃的 $E$ 值从最初很低的 17.5GPa 增加到了 60GPa(Takahashi 等，1983)。这是由结构方面的两种原因引起的。$B_2O_3$ 玻璃的结构较为疏松，并且由于其片状的三角形 $BO_3$ 基团使得网络的连接程度低于硅酸盐玻璃。引入碱金属氧化物后，至少部分自由体积被碱金属离子所填充，$BO_3$ 基团转变为 $BO_4$ 四面体，这种转变与碱金属氧化物的浓度成正比，这就是为我们熟知的硼反常效应(见第 5 章)。

类似此种配位数变化的情况也出现在碱金属锗酸盐玻璃中，随着不同类型的碱金属氧化物浓度增加到 12mol%—17mol%，纯 $GeO_2$ 玻璃中以四配位形式存在的 $Ge^{4+}$ 变为六配位。在此种情况下，当 $Na_2O$ 的浓度为 17mol%时，杨氏模量自 $GeO_2$ 玻璃的 43GPa 增加到最大值 73GPa，超过该浓度值，配位数转变现象出现逆转，杨氏模量值也减小(Osaka 等，1985)。

· p. 671 ·

对剪切模量的研究比对杨氏模量的研究要少得多。但是，如式(13-3)所示，由于$G\approx 0.3—0.4E$，因而可以采用研究杨氏模量同样的方法讨论剪切模量。

根据泊松比$\mu$的定义$\mu=(\Delta r/r)/(\Delta l/l)$，其理论值在0和0.5之间，许多玻璃的$\mu$值在0.2和0.3之间。较低的$\mu$值说明在一定的伸长率$\Delta l/l$下，径向收缩率$\Delta r/r$较低。较刚硬的网络结构属于这种情况，如硅酸盐玻璃，$\mu=0.17$。引入网络修饰阳离子尤其是体积大的阳离子，可以提高$\mu$值(提高极化度)。

通过压缩率$\varkappa$可以推导出更多的与结构方面有关的关系，$\varkappa$是体积模量$K$的倒数。$SiO_2$玻璃由于具有疏松的结构和较大的自由体积，其压缩率很大，$\varkappa=2.7\times10^{-11}Pa^{-1}$。引入碱金属氧化物，特别是具有高场强的小体积阳离子(如$Li_2O$，见图13.2)，可以降低自由体积并减小与其有关的压缩率。但是，引入具有较大离子半径和极化率的阳离子($K^+$，$Pb^{2+}$，$Ba^{2+}$)，压缩率会增大。这两种相反的效应在二元系统$R_2O$-$B_2O_3$和$RO$-$B_2O_3$中更明显(见图13.3)。特别令人感兴趣的是$SiO_2$玻璃中许多反常现象中的一种：与几乎所有固体材料相反，石英玻璃的$\varkappa$值随着压应力增加而增大，350MPa时达到最大值，超过该值后，压缩率如通常一样减小(Bridgman和Simon，1953)。

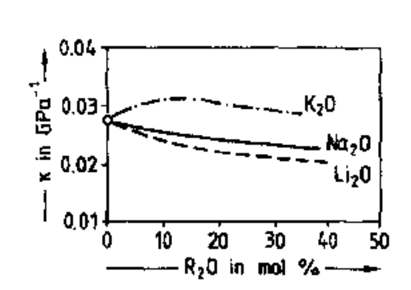



图13-2 21℃和1GPa时二元硅酸盐玻璃的压缩率$\varkappa$(Weir和Shartsis，1955)

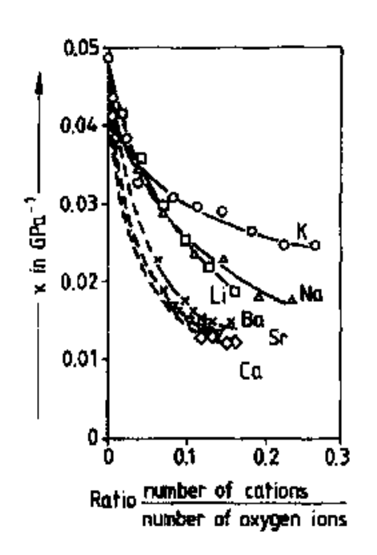



图13-3 21℃和外推至0.1GPa时二元碱金属和碱土金属硼酸盐玻璃的压缩率(Weir和Shartsis，1955)

在运用由系统测量的经验性总结得出的所谓特征因子计算弹性常数方面已经作了许多尝试，

$$E=\sum_{i=1}^{n}E_i p_i \tag{13-5}$$

其中，$E_i$为第$i$个氧化物的特征因子，$p_i$为第$i$个氧化物占的重量百分比(wt%)或摩尔百分比(mol%)，这取决于测定特征因子的作者。对于$G$，$\mu$和$K$也可做类似的处理。不少研究者用此法对各种均匀系统进行处理(Appen等，1961；Kozlovskaya，1959；Winkelmann和Schott，1894；Makishima和Mackenzie，1973，1975)。Scholze对这些特征因子作了有益和系统的总结(1988)。

• p. 672 •

Makishima 和 Mackenzie(1973,1975)则相反,他们不是在纯经验的基础上求特征因子的值,而是运用物理方法计算材料的弹性性质。他们把杨氏模量 $E$ 与离子堆积密度 $V_t$ 和单位体积解离能 $U$ 相联系。通过这种方法,得到了单组分玻璃的下列关系式:

$$E = 2V_t U \tag{13-6}$$

对于多组分玻璃,需对所有组分求和:

$$V_t = \rho \sum_{i=1}^{n} V_i p_i / \sum M_i p_i \tag{13-7}$$

其中,$\rho$ 为玻璃密度,$p_i$ 为含量(mol%),$M_i$ 为分子量,$V_i$ 为特征因子(可由离子半径计算得到)。这些连同因子 $U_i$(单位为 $kJ/cm^3$),Makishima 和 Mackenzie 得到以下关系式:

$$E = 0.2V_t \sum U_i p_i = 0.2 \sum V_i p_i \sum U_i p_i / \sum M_i p_i \tag{13-8}$$

他们运用类似的方法还计算了压缩模量和泊松比:

$$K = V_t^2 \sum U_i p_i = 1/\chi \tag{13-9}$$

$$\mu = 0.5 - 0.139/V_t \tag{13-10}$$

根据 Makishima 和 Mackenzie 的推断,杨氏模量高的玻璃应含有解离能高、堆积密度高和分子量小的组分。在这一方面,含有中等场强阳离子的氧化物有利。例如:组分为 $40.7SiO_2$,$7.2Al_2O_3$,$26.7MgO$,$25.4BeO$(mol%)的玻璃的杨氏模量最大值可达 145GPa(Williams 和 Scott,1970)。众所周知,在不考虑表面条件或在表面条件可比较的情况下,高的杨氏模量总对应着高的强度(见 13.3.1 和 13.3.2 节)。

#### 13.2.1.3 与温度的关系

• p. 673 •

通常情况下,结合强度随温度的升高而下降,Spinner(1956)和 McGraw(1952)测出硅酸盐玻璃弹性常数随温度升高而下降的原因就在于此(图 13-4,图 13-5)。$\mu$ 值随温度的升高而升高是由于温度升高时,玻璃结构向熔体和流体($\mu = 0.5$)靠近。$E$ 和 $G$ 值的降低与玻璃的组成有关,$E$ 和 $G$ 值随着碱金属氧化物的浓度增大而大幅度下降,Galyant 和 Primenko 得出按 $K_2O \rightarrow Na_2O \rightarrow Li_2O$ 顺序,$E$ 和 $G$ 值下降幅度逐渐增大,$Li_2O$-$SiO_2$ 的下降幅度最大(1978)。他们同时发现,掺入 $Al_2O_3$ 大大削弱上述影响。$SiO_2$ 玻璃在此又表现出一个例外:$E$ 和 $G$ 随温度的升高而增大($E$ 值在 900℃时上升 9%),这可能是由于玻璃网络的弹性各向异性使其具有低的热膨胀和其它热动力学效应(例如熵效应)。

#### 13.2.1.4 与热历史和力历史的关系

玻璃的许多性质与其以前的经历有关,热历史和力历史是玻璃各种经历中最为重要的(Brückner,1990)。玻璃结构最为典型的特征就是由于长程有序结构的不复存在,其结构可随着热和力的作用而连续变化。当这些作用取消后,玻璃的性质可回复到原先的值,回复过程所需的时间和温度与目前该状态远离玻璃亚稳态的程度有关。就弹性性质而言,这可称为弹性后效,它与弛豫效应有着紧密的联系(见第 3 章)。鉴于杨氏模量通常随着温度升高而下降这一事实,认为快冷玻璃具有比慢冷玻璃低的 $E$ 值是合理的。Stong 发现钠

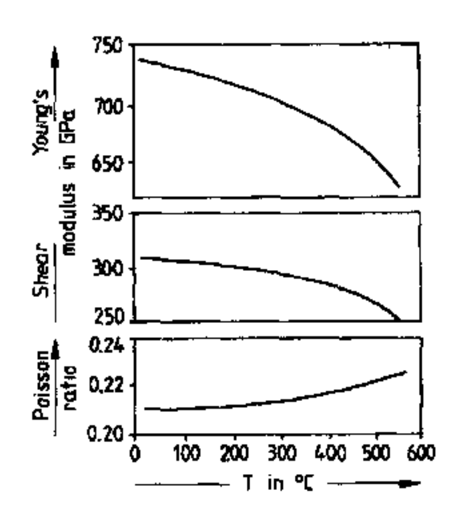



图 13-4 $T_g$ 温度以下的硼硅酸盐玻璃的弹性常数和泊松比与温度的关系(Spinner，1956)

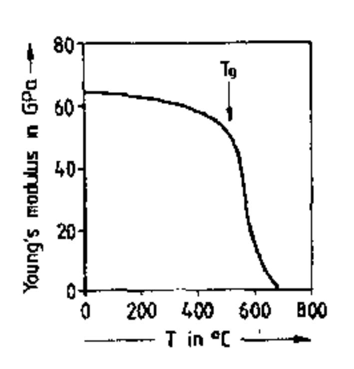



图 13-5 低于和高于 $T_g$ 温度时钠钙硅酸盐玻璃的杨氏模量与温度的关系(McGraw，1952)

钙硅酸盐玻璃正常冷却和淬冷时，其杨氏模量从 74.5GPa 变成 71.5GPa，对同样的玻璃在 $T_g$ 温度处作几小时的热处理，其杨氏模量为 76GPa。Halleck 等也得到了相近的结果(1986)。

对于玻璃纤维的研究非常明显地说明了热历史和力历史对弹性常数的影响。以下两个不同拉制条件下制备的 E-玻璃纤维就是典型的例子(Pähler 和 Brückner，1985a，b)。

例一，图 13-6(a—c)显示了杨氏模量和剪切模量随纤维直径减小而减小，由于玻璃纤维直径的平方与纤维的假想温度(玻璃结构固定时的温度)成反比，随着直径的减小，假定温度升高，杨氏模量和剪切模量相应减小，这种情况与纤维的拉制温度 $T_D$ 和拉力无关，但与拉制纤维时出料的质量流动有关，在图 13-6(a—c)中，通过控制喷头压力使质量流动保持不变。另一方面，纤维强度随着纤维直径的减小而增强，这将在 13.3.3 节中进行讨

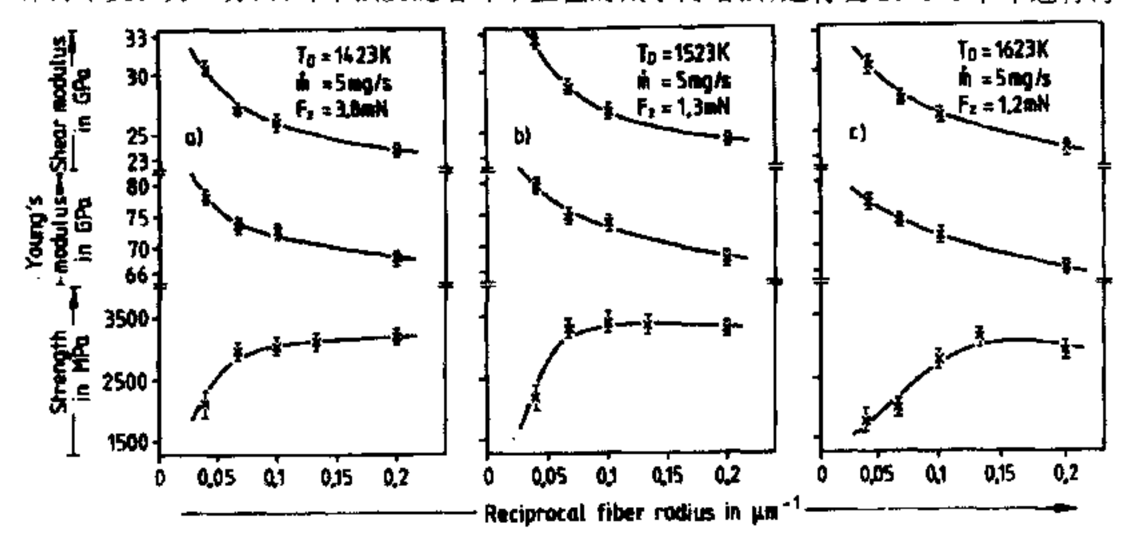



图 13-6 E-玻璃纤维在固定质量流和多种拉制条件下剪切模量、杨氏模量和强度与纤维半径倒数的关系。$F_Z$为拉力，$m$ 为质量流动

论。

例二，在出料的质量流动不变的情况下，用杨氏模量和剪切模量计算作为半径倒数函数的泊松比，其值都接近 0.5(部分超过 0.5)[图 13.7(a—c)]。这说明这些泊松比是表观泊松比，因为公式 $\mu=E/G-1$ 只适用于各向同性的材料(Pähler 和 Brückner，1985，a，b)，而玻璃纤维是各向异性材料并有双折射(见 13.3.3 节)。

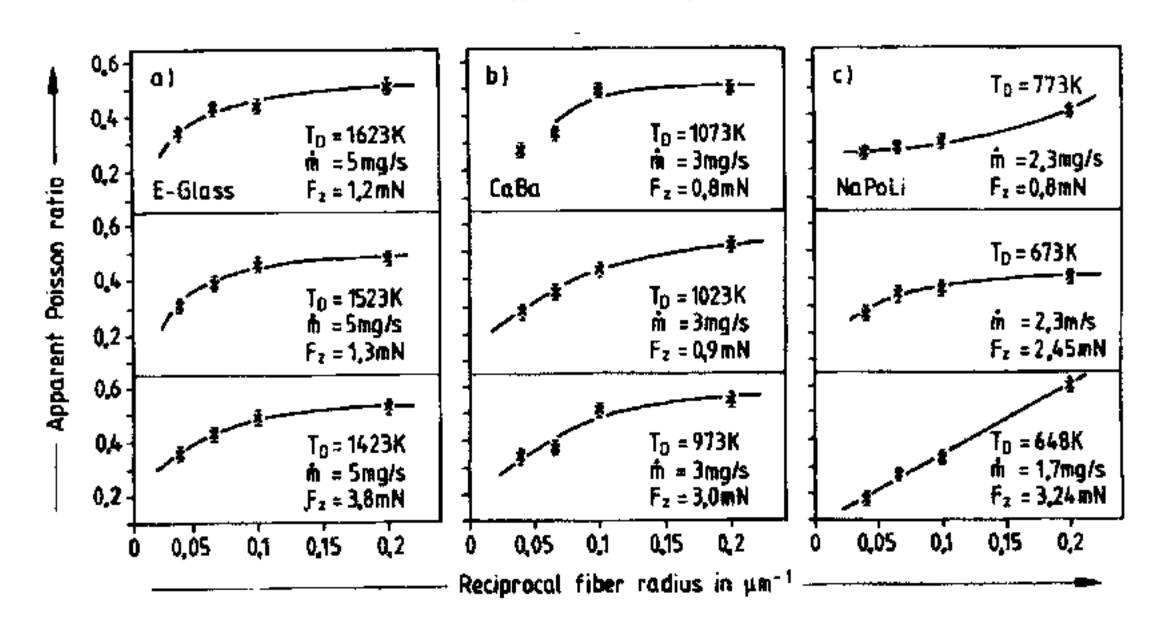



图 13-7　在固定质量流和多种拉制条件下表观泊松比与玻璃纤维半径倒数的关系

(a) E-玻璃；(b) Ca-Ba-偏磷酸盐玻璃；(c) Na-Li-偏磷酸盐玻璃

· p. 674 ·

因此，例一说明了热历史的影响，例二则说明了热历史和力历史的影响。力历史的影响是由于纤维在拉制过程中产生应力导致应变固定和 $PO_4$-链的取向而形成的，至少对 Na-Li-偏磷酸盐玻璃纤维是这样(Stockhorst 和 Brückner，1982，1986)。

分相过程中发生与时间有关的效应。这是因为，在分相中形成了一种组成处在一定溶解度间隔中的玻璃的历史。一般而言，这种与时间有关的效应较低，变化在 2—5％范围内(Pye 等，1974；Shaw 和 Uhlmann，1969，1971；Tille 等，1978)。

· p. 675 ·

不论是玻璃态还是晶态，弹性系数与热力学性质有关是普遍现象，如热容、热导和热膨胀。因而，对等温和绝热的弹性常数必须加以区分。采用静态方法可以测得等温杨氏模量和压缩率，而采用动态方法测得的是绝热杨氏模量和压缩率，条件是采用的动态方法频率足够高，以至于扭曲或拉伸过程中没有温度补偿发生，也不产生压应力。因而，若以 $K_{ad}$ 表示由超声波速和密度测得的绝热压缩模量，等温模量可以由下式计算得到，反之亦然。

$$K_{ad} = K_{iso} + T\beta^2/c_p \tag{13-11}$$

其中，$T$ 为绝对温度，$\beta$ 为体积膨胀系数，$c_p$ 为比热。

等温和绝热压缩率大约相差 5％。

### 13.2.2 玻璃的非弹性性质

#### 13.2.2.1 致密化

顾名思义，弹性形变是可逆的。然而，当所受压力很大的情况下，形变可能是不可逆的；这意味着塑性流动的产生导致密度增大。这种致密化现象可以通过在 $T_g$ 温度附近退火而消除。这个现象最初被 Bridgman 和 Simon 发现(1953)，随后 Cohen 和 Roy(1961)以及 Mackenzie(1963，1964)都有报道。结果表明，$SiO_2$ 玻璃的致密化(>16%)与加压过程的实验条件有很大联系，取决于单轴向加压还是均衡加压。在压缩实验过程中，单轴向加压过程引起了较高的剪切应力，与均衡压缩过程相比，单轴向加压过程能产生较高的永久致密化。Seifert 等(1983)通过 Raman 光谱研究发现，上述过程伴随着 Si-O-Si 平均键角的减小。当然，致密化程度也与玻璃的组成和玻璃结构的起始条件有关。Uhlmann(1973，1974)指出致密化随着温度和压力的升高而增大，且不存在极限。致密化与组分的关系较为复杂，在 $Na_2O$-$SiO_2$ 系统和 $K_2O$-$SiO_2$ 系统中，200℃和 3GPa 条件下，由纯 $SiO_2$ 玻璃到 $R_2O$-含量为 10mol%时，其致密化由 2.2%变为 6.5%，当 $R_2O$ 含量大于 10mol%，致密化反而下降。在此情况中，存在着两种相互矛盾的效应：一方面，玻璃结构的流动性随着碱金属含量而增加，从而提高了致密化效果；另一方面，由于碱金属离子填充了自由体积，导致了致密化效果降低。图 13-8 表明了在可比的单轴向压缩实验中，后一方面效应与压力和碱金属浓度的函数关系(Mackenzie，1963，1964；Bridgman 和 Simon，1953)。

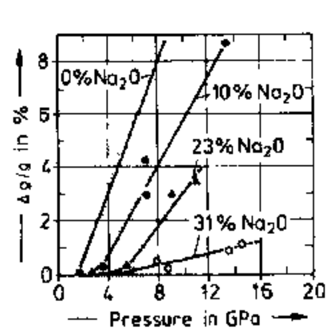



图 13-8 随 $Na_2O$ 组分的增加，$SiO_2$ 玻璃和钠硅酸盐玻璃的致密化与单轴向压应力的关系

#### 13.2.2.2 内摩擦

• p. 676 •

玻璃中的另一类非弹性效应是内摩擦。内摩擦(或机械损耗，内耗)有几种不同的机理。如果有一个正弦应力(通常是扭曲或弯曲应力)作用于一根玻璃棒，$\sigma=\sigma_0\sin\omega t$ 或 $\sigma=\sigma_0 e^{i\omega t}$，形变 $\varepsilon$ 滞后于应力 $\sigma$ 一个相位角 $\varphi$：$\varepsilon=\varepsilon_0\sin(\omega t-\varphi)$ 或 $\varepsilon=\varepsilon_0 e^{i(\omega t-\varphi)}$，其中 $\varepsilon_0$ 和 $\sigma_0$ 是幅度，$\omega=2\pi\nu$ 是角频率，$t$ 是时间。如果实际材料中的机械能是以热能的形式损耗的，则相位角 $\varphi$ 与损耗角相同。理想弹性材料的 $\varphi=0$，而非弹性材料的 $\varphi\neq0$。类似于电振动损耗原理，扭曲振动的动态剪切模量(对于纵波而言是动态弹性模量)和损耗因子以及 $\tan\varphi$，与角频率 $\omega$ 和弛豫时间 $\tau$ 有关，此种弛豫机理导致内耗的产生。下式以最简单的形式说明了以上这些关系(Ferry，1970；Kirby，1953 和 1954)：

$$G = G_0 - (G_0 - G_\infty)(1 + \omega^2\tau^2)^{-1} \tag{13-12}$$

$$\tan\varphi = \frac{1}{G}(G_0 - G_\infty)\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{13-13}$$

其中，$G$ 表示动态剪切模量，$G_0$ 表示 $\omega\to\infty$时的剪切模量，$G_\infty$表示 $\omega=0$ 时的剪切模量。

从图 13-9 中可以看到，动态剪切模量 $G$ 与角频率 $\omega$ 的关系是一条典型的弥散曲线

(a)，而与损耗因子 $\tan\varphi$ 的关系是一条典型的吸收曲线(b)，在 $G$-$\omega$ 曲线的拐点处 $\tan\varphi$-$\omega$ 曲线有一最大值。当角频率 $\omega$ 与弛豫时间 $\tau$ 满足关系 $\omega\tau=1$ 时，该内耗机理在 $\omega$ 处有一最大值，对应于损耗因子 $\tan\varphi=(G_0-G_\infty)/2G_0$，动态剪切模量 $G=0.5(G_0+G_\infty)$。

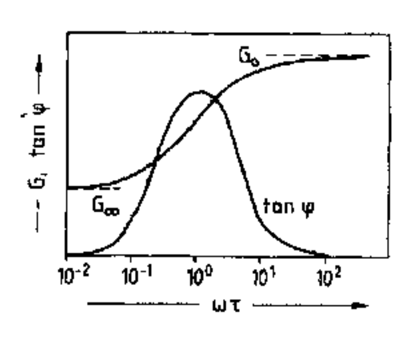



图 13-9 动态剪切模量 $G$ 和损耗因子 $\tan\varphi$ 与 $\omega\tau(\omega=2\pi\nu)$ 关系的典型曲线，$\tau$ 为一个明显的弛豫或损耗机理的弛豫时间

弛豫时间 $\tau$ 与温度的关系可以由典型的 Boltzman 公式 $\tau=\tau_0 e^{Q/kT}$ 求出，满足 $\omega\tau=1$ 时，损耗因子 $\tan\varphi$ 在温度 $T_M$ 处有最大值。

$$T_M = Q/k\ln(1/\omega\tau_0) \qquad (13\text{-}14)$$

其中，$Q$ 是弛豫过程的活化能，$k$ 是 Boltzman 常数，$\tau_0$ 是指前因子($\tau_0\approx10^{-13}$s)。

同样，通过内耗的对数衰减由简单扭转振动或纵向振动也可以得到损耗因子，关系式如下：

$$\tan\varphi=\delta/\pi。$$

• p. 677 •

从公式 13-14 可知，由于在一定频率下的温度线性变化与一定温度下频率的指数变化是等同的，以改变温度代替改变频率来研究玻璃弛豫机理更为便利，所以许多实验都是在固定频率下变化温度来进行的。如图 13-10 所示，在简单碱金属硅酸盐玻璃和多组分硅酸盐玻璃中有 3 种内耗机理存在(Coenen 和 Amrhein，1961)。在频率为 5cps 时，低温处内耗的极大值是由碱金属离子的扩散引起的，中温处内耗的极大值是由于非桥氧离子的移动和两个不同的移动阳离子(两个不同的碱金属离子和/或氢离子)相互作用产生的综合损耗引起的。在玻璃转变温度范围内，玻璃的主要内耗极大值与整个玻璃结构网络的移动有关。在图 13-10 中可以发现很有趣的一点，就是在 $Na_2O$ 含量为 24mol%的钠硅酸盐玻璃中的高温和中温处存在着两个极大，这表明分相形成了含较多和较少二氧化硅的两个相，它们分别含有较多或较少的非桥氧原子，具有较高或较低的玻璃转变温度。

随着 $Na_2O$ 组分的增加引起网络强度下降，使得所有内耗的极大值向低温方向移动，Coenen 和 Amrhein(1961)在图 13-11 中表明，剪切模量的逐渐衰减与损耗的极大值有直接关系。

许多研究者(Fitzgerald，1951；Kirby，1953，1954，1957；Day 和 Rindone，1962；Coenen 和 Amrhein，1961)对内耗极大值的研究揭示了一些新特点，极大内耗峰的高度随着氧化钠含量和玻璃样品的冷却速率的增大而增大，Fitzgerald(1951)指出内耗峰向低温区移动，活化能从 21kcal/mol(退火玻璃)减小到 16kcal/mol(淬冷玻璃)。他还指出，碱金属氧化物内耗峰的活化能和其离子电导活化能相对应，因此这两个过程都是基于碱金属离子的淌度，从 $Li^+$ 到 $K^+$ 随着场强的减弱活化能相应减小。

• p. 678 •

特别有趣的是，中温区的内耗极大值与电导率效应无关，因此可看作是电中性的。如果将 $Al_2O_3$ 取代 $SiO_2$ 掺入硅酸盐玻璃中，非桥氧离子的数量会减少且内耗峰的强度也会减弱，这一点已由 Kirby(1954)，Day 和 Ridone(1962)证实。他们的研究指出，内耗峰强度减弱以及内耗峰向高温方向移动与 $T_g$ 温度向较高温度移动一起表明，有更牢固和更紧密

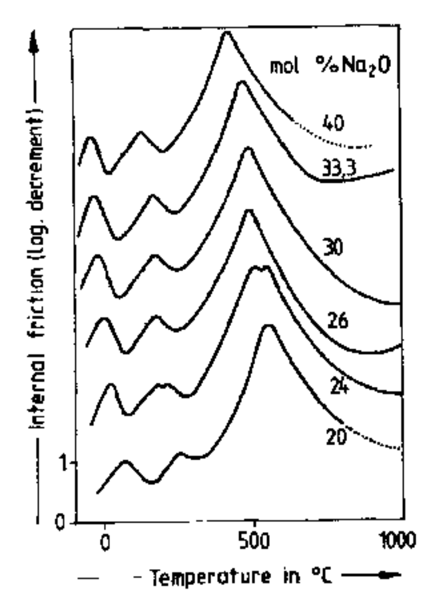



图 13-10 扭转振动频率为 5rps 情况下二元钠硅酸盐玻璃($Na_2O$ 含量:20mol%—40mol%)内耗的对数衰减与温度的关系(Coenen 和 Amrhein,1961)

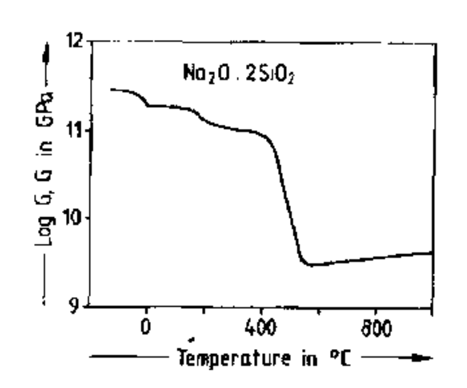



图 13-11 在固定频率 5rps 时二硅酸钠玻璃的剪切模量对数值与温度的关系(Coenen 和 Amrhein,1961)

的网络结构形成。

内摩擦方法常常用于研究所谓的混合碱金属效应。该效应指出当两个碱金属离子交换的摩尔比为 0.5 时,碱金属离子的电导率下降几个数量级。Coenen(1961),Shelby 和 Day(1969,1970),van Gemert 等(1974)和 Zdaniewski 等(1979)的研究指出,交变应力场中碱金属离子的机械迁移表现得非常明显。

## 13.3 非控制脆性断裂现象

众所周知,玻璃尤其是氧化物玻璃是高脆性的。脆性与断裂过程及 Hooke 定律有密切关系,脆性断裂发生在应力-应变直线上的某一定点,没有预兆,也不偏离应力-应变曲线[图 13-12(a)]。然而,对于具有延展性的多晶金属,断裂是在较高应变时并与应力-应变直线有明显偏离的情况下和在一定应力下产生塑性流动而导致一定形变后发生的[图 13-12(b)],这种断裂称为韧性断裂。韧性断裂可解释为晶格层的塑性滑移,该现象尤其发生在金属,例如石墨中,实验已经证实。为此,人们相信氧化物玻璃的脆性是由于其无序网络中没有能使滑移而形成的长程有序结构。但是,当具有较高延展性的金属玻璃被发现后(见第 6 卷),上述这种解释便难以继续维持了。看来材料具有延展性的主要原因似乎是由于金属成键,导致脆性的主要原因似乎是由于离子键和共价键或是它们的混合键性质,而并不是(至少不仅仅是)由

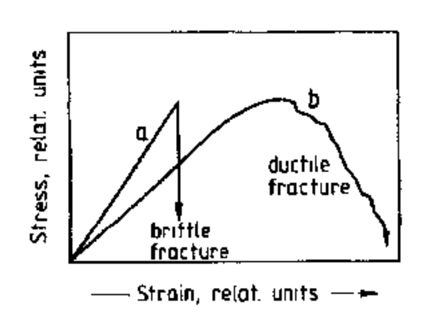



图 13-12 玻璃块的突然脆性断裂(曲线 a)和金属的韧性断裂(曲线 b)的应力-应变直线(Hooke 定律)

于材料的有序或无序结构。依照此种解释可以说明不仅是脆性玻璃材料，而且包括具有或不具有玻璃相的陶瓷材料、石英，甚至是钻石和碳化硅都表现出以共价键为主的特性。

与“脆性”有关的另一个问题：作为脆性材料，玻璃的性质真正具有图 13-12(a)所示的特点吗？这种特点是否是由于玻璃表面或内部的裂纹引起玻璃强度的降低所致？

• p. 679 •

玻璃纤维比块状玻璃的强度要大二至三个数量级，这是自 Griffith(1920)的关键性工作以来长时间证明的事实。这一事实的重要结果是，玻璃纤维和块玻璃材料的应力-应变曲线，不仅在应力和应变的大小上，而且在应力-应变曲线的特性上都不同(见 13.5.3 中的图 13-32)。比较块材料(曲线 1)和玻璃纤维(曲线 2)的应力-应变曲线表明，玻璃纤维的应力-应变曲线的弯曲明显超过块玻璃的强度值。因此，曲线 2 的非线性部分不能在块玻璃中测出，因为应力-应变还未达到相应值时块玻璃已发生了断裂。

如后所示(见 13.3.3 节)，由于一定程度的应力-应变使原子间的非线性相互作用势能的存在，这种非线性现象在一个应力-应变循环曲线的误差范围内是可逆的(Pähler 和 Brückner，1985b)。若这样高的应力重复多次，打破的化学键也越来越多，将会出现微裂纹，如果在应力-应变循环中可避免断裂的发生，应力-应变曲线的可逆性最终也不复存在，表明出现了与理想弹性的偏差。

若应力-应变曲线与 Hooke 定律的直线有所偏差说明有韧性至少有轻微的韧性存在，那么图 13-32 中曲线 2 的非线性部分就表明了这种特性，该特性与玻璃的组成有关。然而，如下一节所述，在低于 $T_g$ 温度的情况下玻璃强度通常不是体积性质，而基本表现为一种表面性质。当高于 $T_g$ 温度时，玻璃强度才表现为一种体积性质(见 13.6.1 节)。

### 13.3.1 理论强度和实际强度

材料的强度不像弹性系数、热膨胀、密度等材料常数一样，其测定值误差在 3%以内。由于材料的强度与诸如样品尺寸、样品制备、测量时加载时间和周围介质等许多影响因素有关，所以材料的强度值通常有 15—25%的波动。这表明断裂的广泛统计性质。

#### 13.3.1.1 理论强度

材料的极限强度可以由材料中原子、离子和分子的共同键力来确定，并可用多种方法进行计算，通常认为必须有能量足以形成新的表面才能发生断裂。假设一个二维应力-应变状态，由此可导出材料的理论强度(Griffith，1920)：

$$\sigma_{\text{theor}} = \sqrt{4E\gamma/(\pi a)} \tag{13-15}$$

其中，$E$ 为杨氏模量，$\gamma$ 为表面自由能，$a$ 为原子间距。运用硅酸盐玻璃的平均参数值 $E=70\text{GPa}$，$\gamma=0.3\text{N/m}$，$a=1.6\times10^{-10}\text{m}$ 可以作粗略的估算出：$\sigma_{\text{theor}}=13\text{GPa}$。采用其它方法估算的结果也在同一数量级，如：通过所谓的 Orowanian 规则的估算结果为 $\sigma_{\text{theor}}\approx E/10=7\text{GPa}$，经过一些改进处理的结果(Bartenev 和 Sanditov，1982)为 $\sigma_{\text{theor}}=(1-2\mu)E/(1+\mu)$，其中 $\mu$ 是泊松比。

• p. 680 •

#### 13.3.1.2 实际强度：Griffith 理论

由实验测试而得的玻璃实际强度要比其理论强度低好几个数量级。这种偏差的出现

是由于实际玻璃和实际材料中存在着缺陷，如：微裂纹和裂痕，而材料表面上的裂纹是引起强度下降的主要因素。图 13-13 给出了玻璃强度和导致其下降的原因的概览(Kruithof 和 Zijlstra，1959)。

令人较感兴趣的是玻璃纤维的强度只略低于其理论强度。玻璃纤维的强度随其直径减小而急剧上升的现象由 Griffith (1920)发现。在运用其著名的公式(式 13-16)解释了理论强度和实际强度的差别后，Griffith 将玻璃纤维的高强度归因于原来玻璃纤维中存在的裂纹极短。

$$\sigma_{\exp} = \sqrt{4EY/\pi l} \qquad (13\text{-}16)$$

其中，$l$ 为导致断裂的裂纹长度。

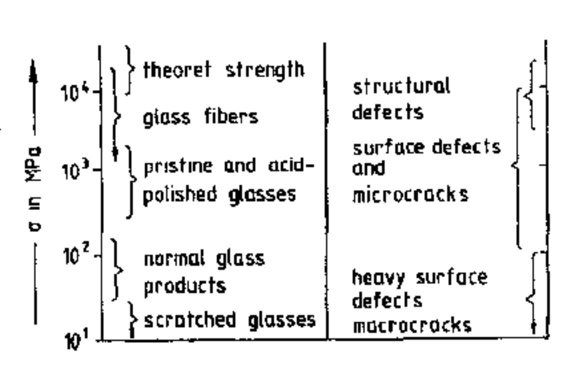



图 13-13 玻璃强度的概览(Kruithof 和 Zijlstra，1959)

由于出现缺陷和裂纹的几率与样品尺寸成正比，因而样品的尺寸就成为极重要的因素。在直径差不多的情况下，纤维强度随着纤维长度的增加而下降(Anderegg，1939)，而且具有较大体积的块玻璃的强度比玻璃纤维的要低得多，这种尺寸效应在平板玻璃中也为人们熟知(Blank 等，1990；Struck 和 Brünner，1989)。从张应力强度比压应力强度要低一个数量级这一情况，似乎可以发现表面裂纹比内部裂纹对玻璃强度影响大的原因；断裂发生前，由于一边是张应力，另一边是压应力，弯曲强度处于两者之间。采用 HF 酸腐蚀和火焰抛光处理等方法消除表面裂纹，玻璃样品的强度会提高。

实际强度不仅受样品尺寸的影响，而且还受到样品腐蚀现象的影响。Norville 和 Minor(1985)通过研究使用了 20 年的窗玻璃发现，玻璃内侧面的强度明显高于外侧面，在隔热双层窗中内层玻璃的表面强度也较外层高。

小颗粒或石子的撞击造成了较大的表面裂纹，强度的降低与碰撞物的撞击程度有关(Wiederhorn 等，1979)。

Varner 和 Oel(1975)通过电子显微镜观察了较小的裂纹，以确定缺陷对强度的影响，并研究 HF 酸腐蚀的作用。Pavelchek 和 Doremus(1974)运用电镜和强度测试结果相结合展示了经过 SiC 砂纸打磨表面而形成的限制玻璃强度的深达 6μm 的裂纹，Griffith(1920)已从块玻璃的实际强度值估算出了该数值。

• p. 681 •

无表面裂纹玻璃的强度(4GPa)与玻璃的理论强度(10 到 30GPa)有差异的原因是一个引起特别兴趣的问题。Rawson(1953)和 Dietzel(1981)用原子范围内的分相趋势和形成碱金属富集区所产生的应力来解释上述现象。Vogel(1964)发现在实际分相的相边界上存在着微小裂纹。Hillig(1962)把没有分相的块玻璃的低强度归因于原子范围内的热运动(波动现象)。在断裂力学的意义上指出了由这种表面波动现象导致的可能与裂纹作用相同的一种表面粗糙现象(见 13.3.2 节)。这些小裂纹甚至用电镜也无法观测到，为此作了将这些表面缺陷放大到可观测程度的尝试，采用金蒸发(Adams 和 McMillan，1977)，钠蒸发(Andrade 和 Tsien，1937)或离子交换(Acloque 等，1960；Ernsberger，1962)方法已达此目的，最后一种方法最成功。Ernsberger 采用 $Na^+ \rightarrow Li^+$ 离子交换(15min，250℃)形成表面

张应力，观测由表面张应力所引起的可见裂纹数量，普通板玻璃的裂纹数量为 50 000 条/cm²，他还发现裂纹是源于由少量杂质产生的表面缺陷和表面分解。Rauschenbach (1981，1983)运用离子交换法进行惰性气体离子注入，注入后的热处理使玻璃表面最细微的缺陷都以形成小鼓泡的形式表现出来，用此方法测出缺陷密度为 $10^{11}/cm^2$。

### 13.3.2 断裂力学

#### 13.3.2.1 能量平衡

为了制造出具有更高机械强度的玻璃和了解脆性断裂行为，对断裂的产生过程进行研究是十分必要的。大约自 1960 年起，快速发展的断裂力学学科一直对断裂现象进行着研究(见第 6 卷)。Kerkhof 在他的书中对这方面的知识作过综述(1970)；Bradt 等(1974，1986)和 Kurkjian(1985)出版了有关的会议论文集；一系列的综述文章也相继问世，如 Charles (1961)，Chermant (1979)，Cottrell (1964)，Doremus (1982)，Ernsberger (1977)，Evans(1974，1978)，Freiman (1980)，Hillig (1962)，Holloway (1986)，LaCourse (1972)，Lawn 和 Wilshaw(1975)，Lawn(1983)和 Wiederhorn(1974)。断裂力学的发展是与 Inglis，Griffith 和 Irwin 等名字紧密相连的。与采用统计学方法处理断裂强度相比较，对单个裂纹(裂痕)行为的研究是在各向同性的连续均匀介质中进行的，若能假设它们是具有线形弹性行为，就可以用线性弹性断裂力学方法研究它们。

• p. 682 •

和 Griffith 理论一样，断裂力学是基于连续介质力学发展起来的，因而在考虑断裂过程中裂纹尖端的应力场需要涉及原子尺度的问题时，它便遇到了困难，而对裂纹尖端应力场的研究是断裂力学的主要任务。裂纹尖端周围应力场复杂而且与加载方式有关。Irwin (1958)提出，按裂纹尖端相对位移方式，应该有三种裂纹加载类型(见图 13-14)。第一种模式是裂纹张开模式，也是最为重要的一种；第二种是 I 型剪切模式，或刃型模式；第三种称为 Ⅱ 型剪切模式，或撕裂模式。模式 I 在脆性断裂和玻璃断裂中已得到了充分的研究，在模式 I 情况下，裂纹尖端应力场分布如下(见图 13-15)：

$$\sigma_{xx}=\frac{K_1}{2\pi r}\cos\frac{\varphi}{2}\left(1-\sin\frac{\varphi}{2}\cdot\sin\frac{3\varphi}{2}\right) \tag{13-17a}$$

$$\sigma_{yy}=\frac{K_1}{2\pi r}\cos\frac{\varphi}{2}\left(1+\sin\frac{\varphi}{2}\cdot\sin\frac{3\varphi}{2}\right) \tag{13-17b}$$

$$\sigma_{zz}=\mu(\sigma_{xx}+\sigma_{yy}) \tag{13-17c}$$

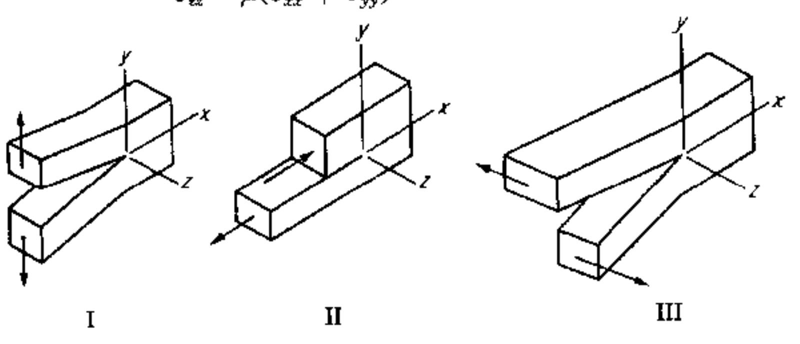



图 13-14 三种裂纹加载模式(Kerkhof，1970)

$$\sigma_{yx}=\sigma_{xy}=\frac{K_1}{2\pi r}\sin\frac{\varphi}{2}\cdot\cos\frac{\varphi}{2}\cdot\cos\frac{3\varphi}{2} \tag{13-17d}$$

$$\sigma_{zx}=\sigma_{zy}=0 \tag{13-17e}$$

其中，$K_1$ 是模式 I 的应力强度因子，通过它可很容易计算出裂纹尖端 $r$ 处的应力。对于一条长度为 $2a$，整体受到大小为 $\sigma$ 的拉应力的裂纹，其应力强度因子可由下式给出：

$$K_{\mathrm{I}}=\sigma\sqrt{\pi a} \tag{13-18}$$

对于一个单侧有宽为 $b$ 的裂纹长平面，在垂直于裂纹（深度为 $a$）的拉应力 $\sigma$ 作用下，裂纹尖端正前方 $r$ 处的应力 $\sigma_r$ 可由下式给出（见 Kerkhof，1970 或 Paris 和 Sih，1965）：

$$\sigma_r=2\sigma\sqrt{a/r} \tag{13-19}$$

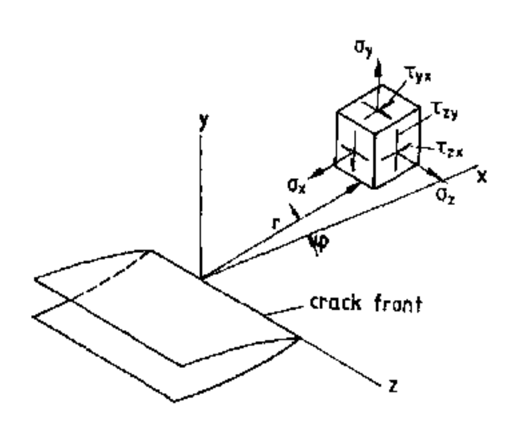



图 13-15　裂纹尖端前沿的相应坐标和裂纹前进区中的应力分量(Kerkhof，1970)

如果不能满足 $a\ll b$，则在式(13-18)右边还必须乘上修正因子 $f(a/b)=1.99-0.41(a/b)+18.7(a/b)^2-38.48(a/b)^3+53.85(a/b)^4$。式(13-19)表明裂纹尖端应力 $\sigma_r$ 要比外加应力高。例如，在距裂纹尖端数个原子空间，譬如 $r=10\,\text{Å}=10^{-9}\text{m}$ 处，此处裂纹深度 $a=1\text{mm}$，则有 $\sigma_r=2000\sigma$。如果 $\sigma_r>\sigma_c$（$\sigma_c$ 为玻璃板的强度），将会发生断裂。在特殊情况 $\sigma_r=\sigma_c$ 时，应力强度因子 $K_1$ 达到临界值 $K_{\mathrm{IC}}$，$K_{\mathrm{IC}}$称为临界应力强度因子或断裂韧度：

$$K_{\mathrm{IC}}=\sigma_c\sqrt{\pi a} \tag{13-20}$$

· p. 683 ·

这是材料的一个专门性质并且是断裂发生的重要判据。从能量平衡角度而言，在平面应力条件下可得到比断裂能为

$$G_{\mathrm{I}}=K_{\mathrm{I}}^2/E \tag{13-21}$$

如果超过了临界应力，裂纹扩散会变得不稳定，$G_{\mathrm{I}}$ 就成为临界比断裂能 $G_{\mathrm{IC}}$，$G_{\mathrm{IC}}=K_{\mathrm{IC}}^2/E$。对于理想脆性材料，$G_{\mathrm{I}}=2\gamma$（$\gamma$ 为表面能），与公式(13-18)一起可导出：

$$\sigma=\sqrt{2E\gamma/(\pi a)} \tag{13-22}$$

若 $a=1/2$，本式与式(13-16)相同。本式引出一个不稳定的平衡状态，当 $2\gamma>\sigma^2\pi a/E$ 时，裂纹会合拢，而当 $2\gamma<\sigma^2\pi a/E$ 时，裂纹会张开，Stavrinidis 和 Holloway(1983)在变化负载避免断裂的研究实验中确认了这一点。

在实际的断裂实验中，玻璃的断裂能明显高于理想弹性情况下的断裂能。Marsh(1964)认为这意味着要考虑比弹性能更多的因素，如裂纹尖端的塑性形变。也许还有不可逆化学反应发生(Wiederhorn 和 Townsend，1970)。这就是为什么直到今天我们仍用测定临界应力强度因子 $K_{\mathrm{IC}}$来间接测量比临界断裂能 $G_{\mathrm{IC}}$的原因。应该强调的是，断裂的判据 $\sigma_c\sqrt{\pi a}=K_{\mathrm{IC}}$毕竟只是个以实验为基础事实而不是有理论依据的定律，$K_{\mathrm{IC}}$也是被定义为发生裂纹迅速扩展时的应力强度因子，从实际出发，所谓"迅速"是指裂纹扩散速率大于 10mm/s。而从 $K_{\mathrm{IC}}$中能得到的也只是在什么样的应力值和裂纹长度条件下断裂不会立即发生。

对于硅酸盐玻璃而言，不同组成玻璃的 $K_{IC}$ 值没有很大的差别。表 13-1 列出了一些玻璃的典型数据(Wiederhorn，1969)，表中亦显示了以上提及的由 $K_{IC}$ 计算得到的断裂表面能 $\gamma$ 和由表面张力计算出的表面能间的差异。前者(表 13-1 中的第 3-5 项)比后者要高一个数量级。例如，对 $SiO_2$ 玻璃(300K 时)，由 $K_{IC}=0.794MPa\cdot m^{1/2}$ 计算得 $\gamma=4.37N/m$，从表面张力计算得 $\gamma=0.34N/m$(见 Scholze，1988)。

**表 13-1 一些玻璃的断裂力学数据**(Wiederhorn，1969)

| 玻璃 | 杨氏模量(GPa) | 不同温度(K)的断裂表面能($J\cdot m^{-2}$) | | | 不同温度(K)的 $K_{IC}$($MPa\cdot m^{1/2}$) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 77 | 196 | 300 | 77 | 196 | 300 |
| $SiO_2$ 玻璃 | 72.1 | 4.56 | 4.83 | 4.37 | 0.811 | 0.839 | 0.791 |
| 96%$SiO_2$ 玻璃 | 65.9 | 4.17 | 4.60 | 3.96 | 0.741 | 0.779 | 0.722 |
| 铅碱玻璃 | 65.3 | 4.11 | — | 3.52 | 0.734 | — | 0.680 |
| 碱石灰玻璃 | 73.4 | 4.55 | 4.48 | 3.87 | 0.820 | 0.812 | 0.754 |
| 铝硅酸盐 | 89.1 | 5.21 | — | 4.65 | 0.963 | — | 0.910 |
| 硼硅酸盐 | 63.7 | 4.70 | — | 4.63 | 0.774 | — | 0.768 |

#### 13.3.2.2 断口形貌和断裂速度

• p. 684 •

通常用断裂或开裂的速率 $V_f$ 来表征玻璃的脆性断裂。Schardin 和 Struth(1937)发现经过了一个相对较慢的开始过程后，裂纹顶端扩散达到一个最大值 $V_{f.max}$，此值对各种玻璃是不同的。例如，$SiO_2$ 玻璃的 $V_{f.max}=2200m/s$，板玻璃的 $V_{f.max}=1.500m/s$(原文如此——译者注)，这些值可由弹性理论计算得到：

$$V_{f.max}=0.38\sqrt{E/\rho} \tag{13-23}$$

Kerkhof(1963)从分子角度考虑该值的计算：

$$V_{f.max}=2\sqrt{\gamma/(\rho\bar{r}_0)} \tag{13-24}$$

其中，$\rho$ 为密度，$\gamma$ 为表面能，$r_0$ 为离子的平均距离。对于一个 $E=74GPa$，$\rho=2.520g/cm^3$，$\gamma=0.305N/m$，$r_0=2.0\times10^{-10}m$ 的镜面玻璃(Scholze，1988)，最大断裂速度为 2059m/s[由式(13-23)计算]和 1556m/s[由式(13-24)计算]，后者与实验值 1520m/s 吻合得非常好。

采用由 Kerkhof(1980)开发的断裂表面超声调制技术，可以进行最精确的断裂速率测试。图 13-16(a)表明断裂速率 $V_f$ 的测试原理和结果。$V_f=\lambda\nu$，其中，$\lambda$ 为调制断裂表面的波长，$\nu$ 为超声波频率。如果 $\lambda$ 在 $V_f$ 较低时变得太小或在断裂过程的开始或结束时变得太大，此时可以分别将 $\nu$ 调大或调小。用此种方法可以很细致地获得 $V_f$ 随断裂扩展的增大(见图 13-16b)。对于其它方法，读者可参考 Kerkhof(1970，1980，1983)，Kerkhof 和 Richter(1987)和 Scholze(1988)的大量关于玻璃断裂现象的研究工作。

这里我们应该提及两种被频繁研究的典型现象，就是所谓的断裂镜面和 Wallner 线。如果一根玻璃棒或一块玻璃板发生断裂，我们可以观察到其断裂镜面(图 13-17)，这块很光滑的区域位于开始断裂区域的断裂起始处的下方。当断裂以较高的速度扩展时，经过一定的距离后断裂镜面变得粗糙，这段距离 $a_m$ 与应力平方的倒数 $\sigma^{-2}$ 成正比。换言之，$a_m$ 和

$\sigma^2$ 的乘积是一常数(Kerkhof,1970,1980),这一常数被称作断裂镜面常数,依此可计算比断裂能 $G_{sp}$:

· p. 685 ·

$$G_{sp} = 4(1 - \mu^2)\sigma^2 a_m / (\pi E) \tag{13-25}$$

断裂表面的粗糙度可作为在此区域中断裂速率达到最大值的判断依据。

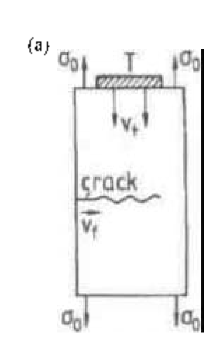



图 13-16 (a)裂纹扩展过程中裂纹表面的超声波调制原理。$V_f = V_b$,承受拉应力,$\sigma_0$ · $V_t$=横波传播速度,$T$=横波超声源(Kerkhof,1980)

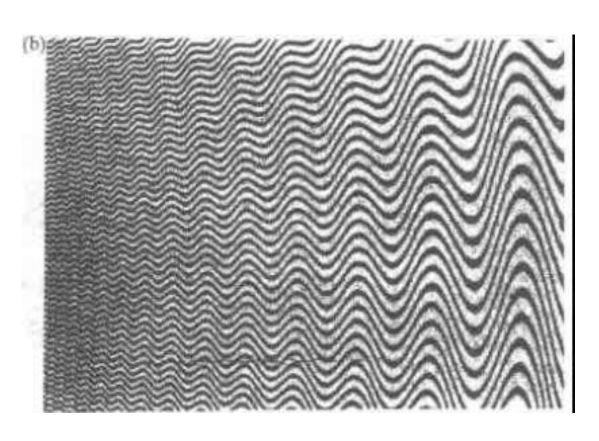



图 13-16 (b)超声调制裂纹扩展起始区的裂纹表面的显微干涉场;$\nu$=923kHz,照相高度是 0.4mm,图右端的裂纹速率大约为 100m/s(Kerkhof,1980)

Wallner 线是断裂镜面上的许多纤细的交叉曲线[图 13-18(a)],从 Wallner 线可以测量和计算断裂速率,但与超声波调制方法相比,该方法的误差较大也更费工夫。图13-18(b)给出估算断裂速率的示意图并说明了 Wallner 线的起源:假定断裂速率 $V_f$ 不变,一条单独的 Wallner 线(ABCDE)的形成如图 13-18(b)所示(Schardin,1950)。围绕断裂起始处 P 点以相同的时间差 $\Delta t$ 依次画 5 条同圆心的断裂前沿线,如同经过横向超声波处理的移动裂纹,这 5 条裂纹线相应于 5 条同样时间差 $\Delta t$ 的超声波线。通过 A 点的第一个圆圈是经过时间 $t_0$ 后相应于距离 $V_f t_0$ 处的断裂前沿。假设当表面裂纹前沿扩展达 A 点时,在 A 点的一个细小表面裂纹处存储的弹性能将被释放;进一步假设,弹性能如同一个速度为 $V_t$ 的横向波依径向对称扩展,此波在经过时间差 $\Delta t = t_1 - t_0$,$2\Delta t = t_2 - t_0$,$3\Delta t = t_3 - t_0$ 等之后与断裂前沿依次吻合于 B,C,D,E 等点。通过这种方式形成的 Wallner 线是断裂过程中断裂速度 $V_f$ 和 A 点释放的弹性超声波叠加而成的轨迹。为了计算 $V_f$,超声波脉冲的速度 $V_t$ 必须是已知的。由于以上原因,必须从一个区域的交叉 Wallner

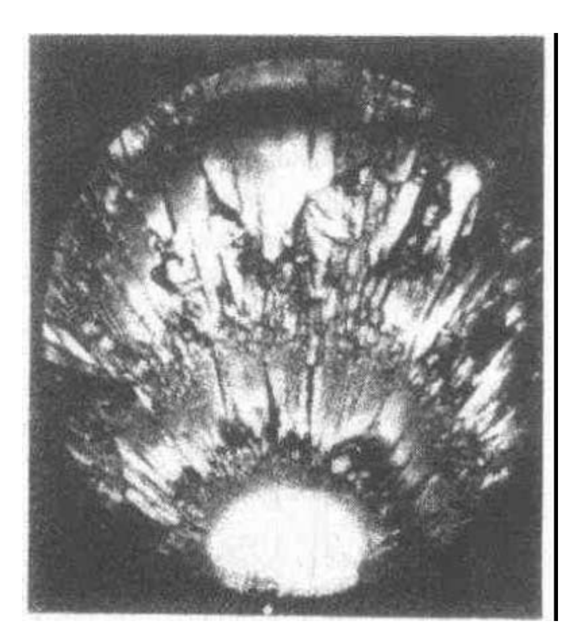


图 13-17 直径为 9.4mm 的玻璃棒的断裂镜面(Kerkhof,1980)

线来确定整个断裂过程或者通过测量一条或两条交叉 Wallner 线的角度来逐点确定断裂速度(见 Kerkhof,1970,1980)。

· p. 686 ·

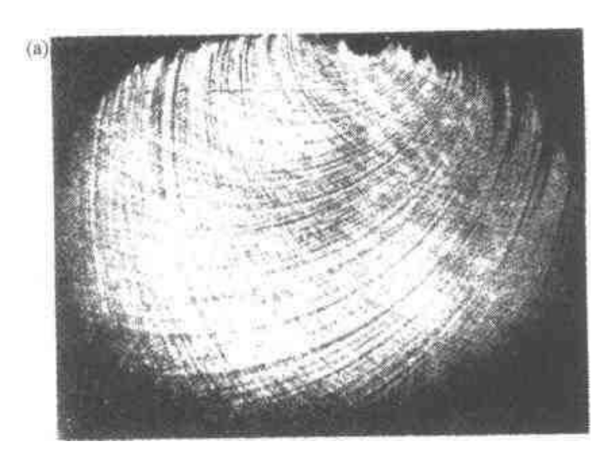


图 13-18 (a) 有 Wallner 线的断裂玻璃棒(直径大约 6mm)的断裂表面。裂纹来自下方(Kerkhof,1980)

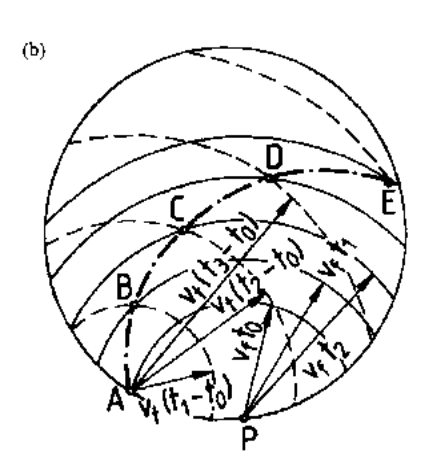



图 13 18 (b) Wallner 线(ABCDE)的构造示意草图。P:裂纹起点(Schardin,1950;Kerkhof,1980)

### 13.3.3 玻璃纤维的高强度现象

Griffith 的著名研究(1920)所得到的玻璃纤维的强度随半径的减小而增大的结果,不仅从宏观上大大增加了我们对断裂强度的认识(特别是玻璃、块玻璃样品、玻璃纤维和玻璃制品的断裂强度),而且使我们在很长一段时间内都认为玻璃纤维的强度仅与其直径有关(直径从 1mm 减小到 3μm,强度从 170GPa 增加到 3400GPa)。这一结论至少被许多其他研究者部分地证实:Anderegg(1939),Hasegawa 等(1972)和 Rexer(1939)。相反,Thomas 的测试则认为强度与半径无关(1960)。

在各种有关以上相反结果的讨论中,产生了强度测试中尺寸效应的作用问题(见 13.3.1.2)。Anderegg(1939)发现直径相同的玻璃纤维的强度随长度的增加而减小,同样的情况也发生在浮法玻璃板上(Struck 和 Brünner,1989;Blank 等,1990)并且有不同的发展(Kerper 和 Scuderi,1964a,b)。于是,有关 Griffith 结论的解释变为以下论点:随着半径或体积减小,裂纹存在的几率减少。

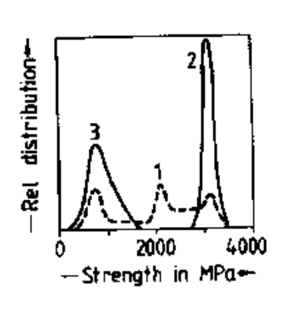



图 13-19 具有不同表面缺陷的铝硼硅酸盐玻璃纤维(直径 10μm)的抗拉强度的相对分布 D(Bartenev,1968)。曲线 1:工业纤维,曲线 2:初始玻璃纤维,曲线 3:退火玻璃纤维

在所有可能的裂纹中,表面裂纹对于强度最为重要。Thomas(1971)发现,直径为 1.3cm 的玻璃棒的平均强度比同种玻璃制成的直径为 3 至 50μm 的玻璃纤维的平均强度要低 35%,然而,测得的最大强度值没有差别。这个发现与 Bartenev(1968)的结论相关,他多次发现工业玻璃纤维没有简单的强度值分布,而是如图 13-19 中曲线 1 那样有 3 个不同的强度极大值。极为仔细制备的初始玻璃纤维的强度分布如曲线 2 所示,退火玻璃纤维的强度分布如曲线

3 所示。根据 Bartenev 的研究，3000MPa 处的极大值对应于无缺陷的玻璃纤维，2000MPa 处的极大值对应于表面有超细缺陷的玻璃纤维，900MPa 处的极大值则对应于具有一阶表面缺陷或细裂纹的玻璃纤维。Ritter 等(1978)制备出了无表面缺陷、强度超过 6GPa 的石英玻璃纤维(见 Kurkjian 等，1982)。

强度自 6GPa 下降到 2.6GPa，可以由侵蚀效应或很小的大气粉尘颗粒的作用得到解释(Maurer，1977)。

• p. 687 •

根据 Pähler 和 Brückner(1981，1985a，b)及 Stockhorst 和 Brückner(1982，1986)的进一步研究，初始玻璃纤维的性质与两个主要因素有关：热历史和力历史。只有当完全和详细地知道纤维拉制过程中的流变学变量[温度，速度和压力(或质量流动)]及其变化之和能估算出拉力、拉应力、纤维直径和退火速率时，才有可能区别开其热历史和力历史。

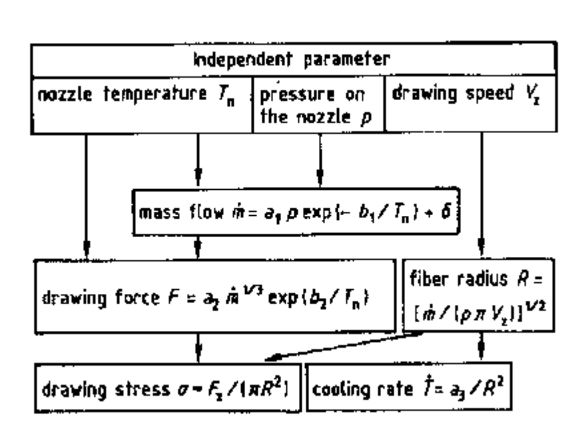



图 13-20　喷嘴拉制方法制备纤维的最重要的参数及其相互关系

关于初始玻璃纤维的性质，给玻璃纤维包裹上聚合物保护层和在纤维拉制过程中使用电磁操作夹具是十分必要的。初始纤维中不存在缺陷的典型判据，就是当纤维突然断裂成极小的碎片时在夹具中也不残留任何碎片。这样，在低拉制速率或质量流动时，低相对湿度(对于 E-玻璃，相对湿度<30%)，$\lg\eta = 2.8$(黏度 $\eta$ 单位为 dPa·s)时，Pähler 和 Brückner(1981)得到了最大强度的纤维，在这样的情况下，E-玻璃的抗拉强度可高达 4000MPa。纤维半径本身并不是高强度值的惟一因素，还有其它许多更重要的因素：与纤维半径的倒数以及喷嘴的浸润情况有关的温度变化曲线、形变速率、冷却速率和初始纤维内部的拉应力(图 13-20)。这样，Griffith 关于玻璃纤维强度与半径的关系得到证实，但只是部分和间接地被证实。

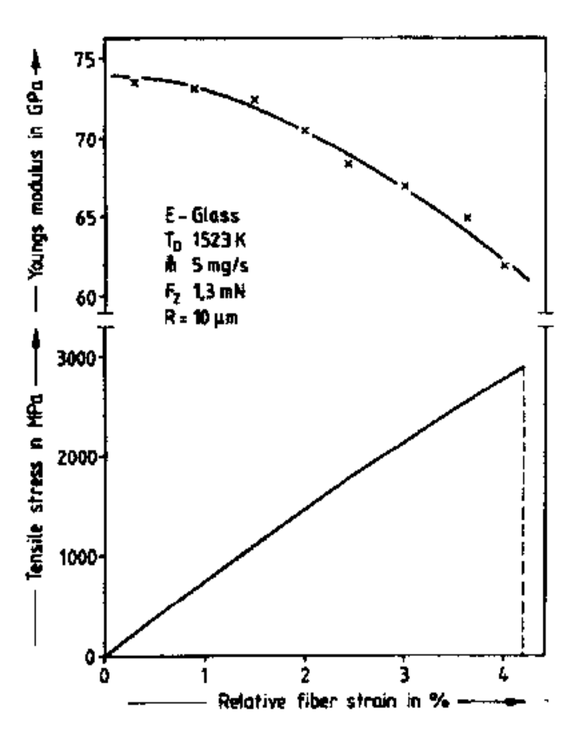



图 13-21　半径为 10μm 的 E-玻璃纤维的应力-应变图和杨氏模量与应变的关系曲线

杨氏模量、剪切模量以及由它们计算得到的表观泊松比与上述提及的拉制参数的关系都为玻璃纤维的各向异性(与块玻璃的各向同性相比)提供了直接证据(Pähler 和 Brückner，1985a)。E-玻璃纤维和偏磷酸盐玻璃纤维的表观泊松比都与相

应的块玻璃非常不同，它们的 $\mu$ 值有时会超过 0.5(见 13.2.1.4 节中图 13-7)。

另一有趣的问题是，玻璃纤维中的弹性模量和强度并不像通常块玻璃中那样随组分变化而平行变化，而是恰恰相反(见 13.2.1.4 节中的图 13-6)。因此，如果要保持 Griffith 的公式(13-15)依然适用，必须作些改变。这种改变可在块玻璃和玻璃纤维的结构差异中看出，这将在本节后面的篇幅中论述。

在高应力情况下与 Hooke 定律的偏差表明（图 13-21），测得的抗拉强度可以达到最

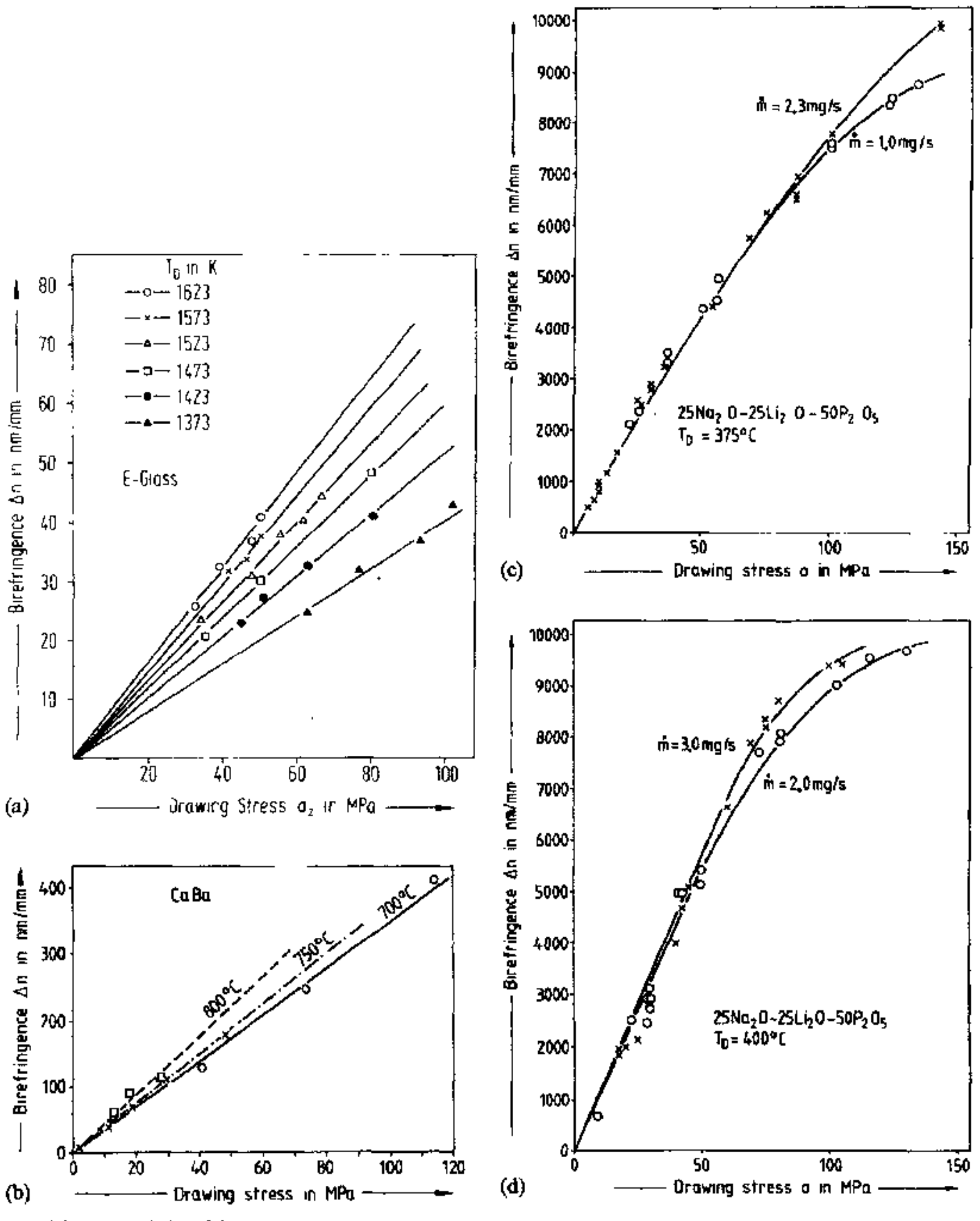



图 13-22 玻璃纤维拉制过程中的双折射与拉应力的关系。(a)E-玻璃纤维；(b)Ca Ba 偏磷酸盐玻璃纤维；参数：喷嘴温度。(c)和(d) Na-Li 偏磷酸盐玻璃纤维，参数：质量流动 $m$，$T_D$=拉制温度

大理论强度的 50—90%(Pähler 和 Brückner,1985b),主要取决于离子键的成分。引发断裂的裂纹尺寸处于纳米量级,它们取向于纤维长度方向且趋于形成尖锐的棱角。这样,当断裂发生时,产生的是一些由垂直于纤维轴向的伸长微裂纹而形成的较小截面,而不是形成平行于纤维轴向的较大截面。

· p. 688 ·

对 E-玻璃纤维(Stockhorst 和 Brückner,1982)和碱金属和碱土金属偏磷酸盐玻璃纤维的其它对结构更加敏感的性质的测试(双折射,密度,$T_g$ 温度时的收缩率和 X-射线衍射(Stockhorst 和 Brückner,1986))表明,拉制过程中的应力越大(力历史),喷嘴温度越高和冷却速度越快(热历史),玻璃纤维的各向异性就越强。对于碱金属偏磷酸盐玻璃纤维,从广角 X-衍射图可以看出 $PO_4$ 链沿纤维轴向的取向效应(Stockhorst 和 Brückner,1986),双折射 $\Delta n$ 是对各向异性性质或甚至是对结构单元取向的量度。图 13-22(a—d)表示上述提及的 3 种玻璃在拉制纤维过程中双折射与拉应力的关系。对所有 3 种玻璃纤维,双折射 $\Delta n$ 都随拉应力和喷嘴温度的升高而增大,其数值从 $\Delta n \approx 40$nm/mm(E-玻璃纤维)到高达 10 000nm/mm(碱金属偏磷酸盐玻璃),后者与伸缩有机聚合物差不多。

通过这些对结构敏感性质的测试,我们很容易认识到纤维内部和表面的裂纹、微裂纹的最长轴将沿平行于纤维轴的取向,因此,只有由很平整的伸长裂纹形成的最小横截面才引起断裂。

可以得出以下结论:初始玻璃纤维的高强度源于其结构单元的各向异性排列和其尖锐伸展的缺陷和微裂纹。否则,不可能解释高淬冷速率(细纤维的热历史)所形成的开放网络的强度高于退火玻璃或玻璃纤维的强度。如图 13-19 中曲线 3 所示,退火玻璃纤维强度的急剧下降也可以由纤维的各向异性结构得到解释:纤维结构的重排和微裂纹向各向同性网络结构的再延伸导致强度的急剧下降。

## 13.4 控制的断裂扩展和时间依赖现象

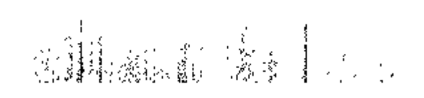
· p. 689 ·

从 13.3 节中得知,由于施加应力引起不稳定裂纹的扩展导致了断裂的立即产生。相反,如果施加的应力很小的话,玻璃就不会发生断裂,若应力光学常数不为零,玻璃会表现出双折射。当施加的应力大小适中,玻璃只能承受一定时间的应力而不致立即发生断裂,应力越大,承受的时间就越短,这时强度表现出时间依赖性,这种断裂称为“静态疲劳”,这与经过一定时间的加载才达到 $K_{IC}$值这一情况是相同的。静态疲劳的产生原因是,在加载过程中裂纹和裂痕逐渐缓慢增加,当负载达到其临界值 $K_{IC}$时,裂纹就迅速扩散或发生断裂。因此,了解影响断裂扩展速度的各种因素,如应力,温度及其周围介质,是十分重要的。

· p. 690 ·

在仔细分析上述效应的基础上和经过对亚临界裂纹扩展的精确实验,发展了验证测试方法。尤以 Wiederhorn 和 Evans(1974)的工作为代表。如果应力以固定的速率施加在玻璃上,玻璃强度(也就是断裂应力)与应力的施加速率有关,应力越大,应力施加速率就越高,这种现象称为“动态疲劳”。





### 13.4.1 亚临界裂纹扩展

在仔细进行的测量中，可以对玻璃样品施加中等压力，试验前可让玻璃试样具有一定的裂纹，这样就可以在许多数量级范围内控制裂纹的扩展速率。Wiederhorn(1974)在一篇综述文章中报道了这一情况，发现裂纹的扩展速率与周围的空气或液体介质以及温度有很强的关系。在真空恒温条件下的测试结果表明，亚临界裂纹扩展速度的对数 $\lg V_f$ 与应力强度因子 $K_I$(不是应力!)成正比增长，并随温度的升高而增大(Wiederhorn 等，1974)。活化能大约为 500kJ/mol。对活化能值的解释尚不十分清楚。

应该强调的是，由于断裂发生在瞬间，所以有少数玻璃的亚临界断裂速度 $V_f$ 无法测量，如石英玻璃，硼酸盐玻璃。这表明弹性常数与温度和压力的关系(见 13.2.1.3 节)与普通硅酸盐玻璃的不同。裂纹顶端的应力可能先被释放，当对压力的依赖关系在高负载的情况下变得正常时，断裂速度立即转变为不稳定状况。

除了上面所提到的，玻璃在不同环境中亚临界裂纹扩展的主要结果可作如下的概括：

(1) $V_f$-$K_{IC}$曲线可分为 3 个区域(Wiederhorn，1967)，这 3 个区域的情况可能会在同一材料中发生，但也不一定会全部发生(图 13-23)。

区域 Ⅰ，所对应的裂纹扩展速度为周围介质可与玻璃的裂纹尖端发生反应所需。

区域 Ⅱ，即图 13-23 中曲线的水平部分，所对应的裂纹扩展速度为使得周围介质可以被输送到裂纹尖端所需。这一速度限制了介质对裂纹扩展速度的影响。

区域 Ⅲ 与气体介质无关。这一区域对应于玻璃在真空中的行为。但是，因为一些物理过程，液体介质在更高的扩展速度下仍能影响亚临界裂纹扩展(图 13-24)。

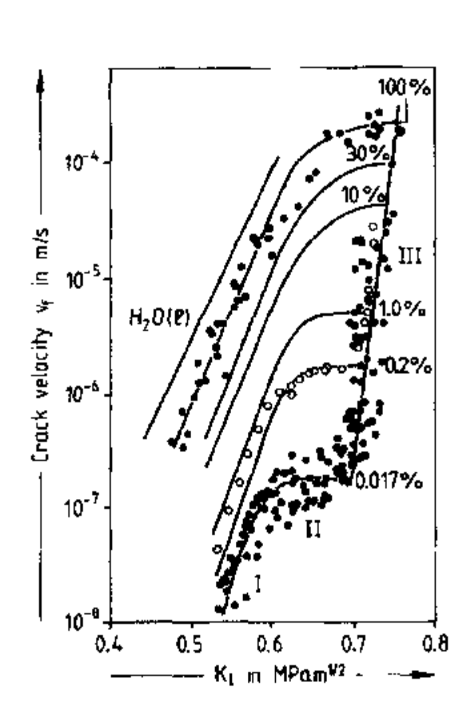



图 13-23 玻璃在不同相对湿度的空气中和液态水中裂纹扩展速度 $V_I$ 和应力强度因子 $K_I$ 的关系(Wiederhorn，1967)

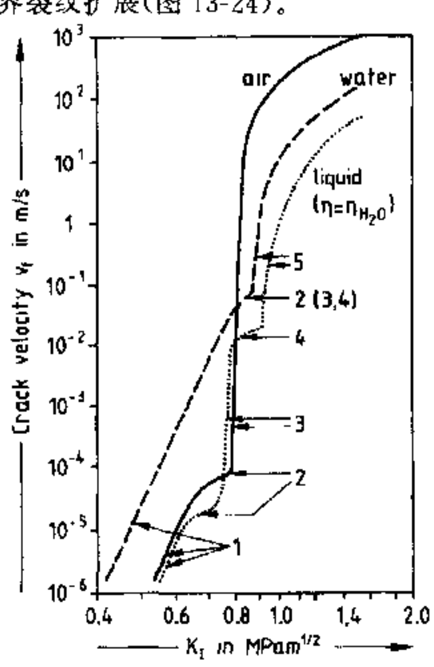



图 13-24 玻璃在不同黏度的液体中裂纹扩展速率 $V_f$ 与 $K_I$ 的关系。曲线中的数字对应于图 13-23 中相同的区域。液体的黏度越大，裂纹扩展速度的降低也越大。当液体为水时，区域 2，3，4 相吻合(Richter，1985)

(2) $K_{IC}$值对应于 $\lg V_I$-$K_I$ 曲线区域Ⅲ中某一点，这一点对应的裂纹扩展速度：10mm/s<$V_I$<100mm/s，有一定程度的随意性。

(3) 在极低的裂纹扩展速度($V_I$<$10^{-6}$mm/s)下，有一个应力强度因子值 $K_{I0}$，低于此值时无裂纹扩展发生。$K_{I0}$称为静态疲劳极限。

· p. 691 ·

根据 Charles(1958)和 Hilling 及 Charles(1965)的应力腐蚀理论，Wiederhorn(1967)认为在裂纹尖端由于应力集中会加速化学反应，但这种解释对水溶液中的情况不能令人满意。Freiman 等(1985)和 Michalske 及 Freiman(1983)认为在裂纹尖端所发生的与玻璃网络之间的反应对于裂纹扩展是十分重要的，并且只有当吸收的分子在玻璃网络中受应力作用的键上离解时这种反应才会发生。

这方面还需要进一步研究，这特别是因为人们还不知道裂纹尖端的确切几何形状。Doremus(1982)认为裂纹尖端半径大约为 10 个原子间距，而 Lawn 等(1985)认为是一个原子间距(0.14nm)，此时裂纹尖端半径已没有物理意义。在这一点上，断裂力学的连续介质理论有其局限性。

### 13.4.2 疲劳和寿命

#### 13.4.2.1 *静态疲劳*

从断裂速度与 $K_I$ 关系的研究结果可以认为疲劳只有在水中才会发生，而不会在真空中发生；另外，疲劳不会在很低的温度下发生，因为这时的反应速度很低，并且疲劳随温度的升高而增强。

由于亚临界裂纹扩展的存在，我们可以预计某一应力作用下的玻璃试样内部或表面的裂纹伸长。在该应力作用一段时间后，裂纹长度达到临界尺寸，这时断裂会自发产生，这种与时间有关的断裂或强度称为疲劳。疲劳可通过静态、动态和循环方法来测量，它与断裂力学数据有关。有关这一论题 Wiederhorn(1975)在一篇综述文章中有详细的论述。有关这一现象的解释通常是基于 Charles(1958)和 Hillig 及 Charles(1965)的应力腐蚀理论，此理论已在 13.4.1 节中作了介绍：介质(例如水)与玻璃网络的相互作用会导致裂纹的扩展，直至裂纹达到临界长度。基于这一解释，在裂纹扩展的同时，裂纹尖端还应存在钝化效应。而 Doremus(1973)则认为，当裂纹尖端半径很小时，与水的反应会使裂纹尖端锐化，从而使强度下降。Oka 等(1981)认为与水接触使表面能降低。

· p. 692 ·

还应该强调的是，与水的反应也可能会导致相反的效果，即强度提高，这时对裂纹的腐蚀使得裂纹钝化(增加裂纹尖端半径)和使裂纹缩短。这种现象称为时效(图 13-25)。"时效"现象易在低应力或无应力施加的腐蚀过程中发生(Bando 等，1984；Hirao 和 Tomozawa，1987)。这解释了一个很早以来就观察到的现象：玻璃在划伤之后比划伤后放置一段时间更易断裂。

我们再回过头来看看应力腐蚀和疲劳的影响，此处我们将介绍所谓的普适疲劳曲线[图 13-26，Mould 和 Southwick(1959，1961)]。曲线 1 是在多种实验条件下进行许多试验获得的：通过研磨使钠钙硅酸盐玻璃表面粗糙。通过绘制 $\sigma/\sigma_N$-$\lg(t/t_{0.5})$曲线得到普适疲

劳曲线(图 12-26 中的曲线 1),其中 $\sigma_N$ 为液氮温度(77K)下的强度;$t_{0.5}$ 为 $\sigma=0.5\sigma_N$ 所对应的时间,对所有的测量都得到同一条曲线。曲线表明,如果加载时间提高 10 倍,强度降低值为 $7\%\sigma_N$。尽管疲劳的速率依实验条件的不同而不同,疲劳机理却是相同的。

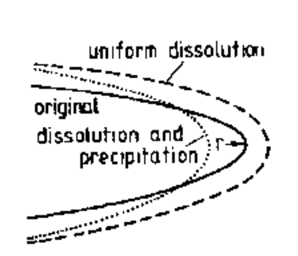



图 13-25 在水的作用下裂纹尖端的变化示意图(钝化和时效,Bando 等,1984)

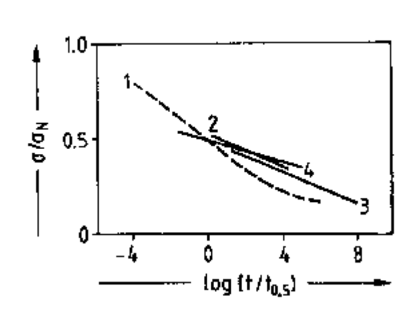



图 13-26 普适疲劳曲线。曲线 1:研磨的钠钙硅酸盐玻璃(Mould 和 Southwick,1959—1961);曲线 2:E-玻璃纤维;曲线 3:石英玻璃纤维;曲线 4:酸刻蚀的钠钙硅酸盐玻璃。曲线 2 到曲线 4 是 Ritter 和 Sherburne(1971)的实验结果

Ritter 和 Sherburne(1971)的进一步测量得到了与图 13-26 中曲线 1 有所偏差的结果,尤其是其斜率与曲线 1 的差别大。其中最大的偏差是在表面未经研磨处理而是经酸蚀刻处理的同种玻璃中发现的(曲线 4)。

• p. 693 •

斜率小说明不易疲劳,这显然是因为与有很深裂纹的表面相比这些表面缺陷相对很少。用于描述疲劳曲线的方程式很多,如,$\lg t=a_1+b_1\lg\sigma$ 或 $\lg t=a_2+b_2/\sigma$。

尤其令人感兴趣的是静态疲劳极限。要想证明确实存在这一极限需要在极低的亚临界断裂速率和应力下进行测量。Wiederhorn 和 Bolz(1970)进行了这方面的测试,他们的结果与 $\lg V_f$-$K_I$ 曲线中的区域 I(见图 13-23)有所偏差,当 $K_I$ 值小于 0.3MPa・$m^{1/2}$时,偏离值与应力几乎无关(图 13-27),玻璃的疲劳极限相当于临界应力强度因子 $K_{IC}$的 20—25%,但是这一极限是变化的,对于低化学稳定性的玻璃(通常这种玻璃的强度也低),它可变到 $K_{IC}$的 50%(Gehrke 等,1986)。如同我们上面有关时效现象的讨论中所提到的一样,这可能与腐蚀层的形式有关。

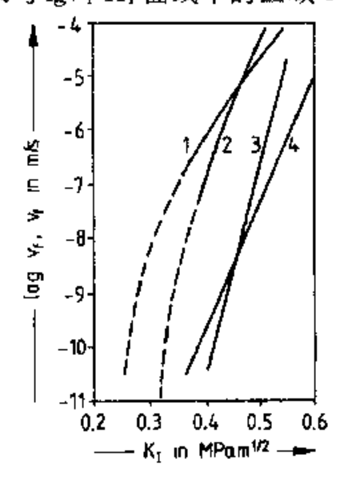



图 13-27 几种玻璃在 25℃水中低 $V_f$ 值条件下的 $V_f$-$K_I$ 曲线。曲线 1:钠钙硅酸盐玻璃;曲线 2:硼硅酸盐玻璃;曲线 3:铝硅酸盐玻璃;曲线 4:石英玻璃(Wiederhorn 和 Bolz,1970)

### 13.4.2.2 寿命及其测试

人们花大力气进行玻璃慢速裂纹扩展的实验研究的一个主要原因是,希望能通过短时间的实验获得实际玻璃结构件的长时间强度和寿命的有关信息。将 $K_I$ 的表达式(13-18)对时间($t$)取微分,当施加应力 $\sigma_a$ 为常数时,得到:

$$\frac{dK_I}{dt}=\frac{\sigma_a\sqrt{\pi}}{2\sqrt{a}}\frac{da}{dt}=\frac{\pi\sigma_a^2}{2K_I}V_f,\text{其中 } V_f=da/dt \tag{13-26}$$

利用实验结果(图 13-23 和 13-24)得到了裂纹扩展速率 $V_f$ 的经验表达式(13-27)：

$$V_f = AK_I^n = da/dt \tag{13-27}$$

其中，常数 $n$ 代表图 13-23 和 13-24 中的曲线斜率。对于区域 I，$n$ 为 20—30，对区域 Ⅲ，$n$ 为 80。$A$ 为裂纹扩展参数，$V_f$ 单位为 m/s，$K_I$ 的单位为 $MPa \cdot m^{1/2}$ 时，区域 I 内 $A$ 在 +0.5 到 −0.5 之间，区域 Ⅲ 内 $A$ 为 +7。

寿命 $t_f$，即失效时的时间，可通过式(13-26)获得。通过对 $K_I/V_f$ 进行积分，积分的下限为 $K_{Ia}$，即加载初期裂纹长度为 $a$ 时的应力强度因子，积分上限为 $K_{IC}$。其中 $K_I$ 与 $V_f$ 的关系由式(13-27)给出：

$$t_f = 2\sigma_{IC}^{n-2}\sigma_a^{-n}/[\pi(n-2)AK_{IC}^{n-2}] \tag{13-28}$$

其中 $\sigma_{IC}$ 为在惰性环境下的强度。

这里将介绍 Scholze(1988)的一个实验结果。从图 13-23 可得到，在相对湿度 10% 和 100% 条件下，$n$ 分别为 22 和 25；而 $A$ 分别为 2.8 和 4.0。对于普通的钠钙硅酸盐玻璃，$K_{IC} = 0.75MPa \cdot m^{1/2}$。当裂纹深度为 10nm 时，通过式(13-18)得到的临界强度 $\sigma_{IC} = 4230MPa$。当恒定的外载为 1/3 临界强度和 $\sigma_a = 1410MPa$ 时，从式(13-18)计算寿命，得到在 10% 相对湿度下 $t_f = 4$ 天；100% 相对湿度下 $t_f$ 只有 75 分钟。

· p. 694 ·

要使计算寿命值可靠，必须注意以下十分关键的几点：

——因为指数 $n$ 很大，$K_{IC}$ 和 $\sigma_{IC}$ 值必须准确确定。

——对于不同实验条件使用不同的方程式(见 Kerkhof 等，1981)。

裂纹的深度不同，最深的裂纹决定强度。

正如 Jaku 等(1978)所描述的，可采用统计的方法来克服这些局限，通常采用 Weibull 统计，但是 Doremus(1983)认为这一方法并不总是必须的。

可通过老化实验(Ritter 等，1980)预测寿命。这一方法首先对试样施加预应力 $\sigma_p$($\sigma_p$ 高于工作应力 $\sigma_w$)，之后对其施加工作应力 $\sigma_w$。此时，那些 $K_{IC} \leqslant \sigma_p\sqrt{\pi a_p}$ 的试样就会断裂，而那些未断裂试样的裂纹 $a < a_p$，也就是说 $K_{IC} > \sigma_p\sqrt{\pi a}$。对于实际使用的结构件，试样的 $\sigma_a > \sigma_p$，因此，当 $\sigma_a\sqrt{\pi a} = K_{Ia}$ 时，得到：$\sigma_p/\sigma_a < K_{IC}/K_{Ia}$ 或 $1/K_{Ia} > \sigma_p/(\sigma_a K_{IC})$，$\sigma_p \leqslant \sigma_{IC}$ 时，式(13-28)变为

$$t_f > \frac{2}{\pi(n-2)A}\frac{\sigma_p^{n-2}}{\sigma_a^n K_{IC}^{n-2}} \tag{13-29}$$

借助 $\lg t$-$\lg\sigma_a$ 曲线，我们可估计对应于要达到预计寿命的 $\sigma_p$ 值有多大(Ritter 等，1980)。

#### 13.4.2.3 动态疲劳

式(13-27)到(13-29)中的参数 $n$ 和 $A$ 也可以从动态疲劳试验获得。如果式(13-26)在积分时，$\sigma$ 不是常数，而有 $d\sigma/dt = \sigma t$，即应力像普通的断裂测试一样按线性增长，我们可得到断裂应力 $\sigma_f$：

$$\sigma_f^{n+1} = B(n+1)\sigma_m d\sigma/dt \tag{13-30}$$

式中，

$$B = 2/[\pi(n-2)AK_{IC}^{n-2}] \text{ 和 } \sigma_{in} = K_{IC}\sqrt{\pi a} \qquad (13\text{-}31)$$

其中 $\sigma_{in}$为惰性环境时的强度，在这种条件下裂纹不会慢速扩展。从式(13-30)中可以看出，加载速率越慢，断裂应力越低。这是因为与快速加载相比，慢速加载时裂纹有足够长的时间进行扩展；裂纹深度越长，达到 $K_{IC}$所需的应力就越小。

$\lg\sigma$-$\lg(d\sigma/dt)$图[式(13-30)]是一条斜率为 $1/(n+1)$的直线。这些动态疲劳测试方法是用来确定裂纹扩展参数的最简单方法。

## 13.5 提高玻璃强度和韧性的技术

• p. 695 •

本节中我们将介绍 3 种可能提高玻璃强度的方法：热强化、化学强化和纤维增强强化。对于玻璃，一个致命的问题是因为它们的脆性大或韧性低，限制了它们作为结构件的使用，当然金属玻璃除外(见本卷第 9 章)。玻璃的 $K_{IC}$值通常大约为 $1\text{MPa}\cdot m^{1/2}$，惟一用于提高玻璃韧性的方法是加入陶瓷纤维。采用这种方法，不但玻璃的强度可提高 10 倍以上，其韧性也可提高 30 倍以上(见 13.5.3 节)。

### 13.5.1 热回火强化

这种强化方法是在空气(Gardon，1980)或液体(平板玻璃和玻璃管，Gora 等，1977)中使玻璃淬冷。淬冷的结果是在表面区域产生压应力，这一压应力可使表面裂纹收缩。当加载时，在达到使试样断裂所需的拉应力值之前，首先要使压应力变成拉应力。

为了能在表面产生永久性的压应力，淬冷过程应从高于 $T_g$的 $T_0$ 温度开始。如果淬冷速度保持恒定，平板玻璃横截面上的温度分布为抛物线形，并且保持恒定。只要 $T_0>T_g$，就不会有应力产生，因为此时的黏度很低。当表面的 $T_0$ 温度($T_s$)逐渐降低并经过 $T_g$，玻璃表层($T_s<T_g$)与玻璃体内之间的热膨胀失配(Hagy 和 Ritland，1957；Oel 等，1979)，玻璃体内温度 $T_i$ 仍高于 $T_g$。这两点导致形成应力分布的第一步，这是因为表层是固态而内部仍是液态。

应力分布形成的第二步是在温度均衡化和温度分布降低过程中在室温条件下建立起来的，这时的应力分布是一个更显著的抛物线形(图 13-28)。应力分布的第一步可在当玻璃表面温度和体内温度相继到达 $T_g$ 时由热弹性计算得到。这种处理方法未考虑到玻璃在 $T_g$ 附近的粘弹性行为，在 $T_g$ 附近的固化和应力形成过程与时间有关，因此也与冷却速度 $dT/dt$ 有关，通常以应力弛豫时间分布函数表征。另外，为了使在 $T_g$-区域淬冷时应力分布形成的方法更完善，应考虑与结构相关的变化，如黏度、密度和杨氏模量(Gardon，1980；Scherer，1986；Rekhson，1986)。

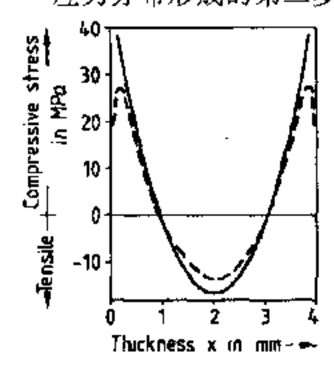


图 13-28 热强化处理的玻璃板抛物线应力分布。实线：普通淬火处理；虚线：二步法淬火-淬冷后再热处理(Dannheim 和 Oel，1983)

上面所提到的效应和性质强烈地依赖于玻璃的成分及其形状，也依赖于表面相关性质，例如传热系数、表面张力、热触角、热导率和比热。淬冷介质的性质也很重要，它与试样

的相对温度和沸腾趋势都会影响传热系数(Singh 等,1981)。用这些强化方法可使强度提高 4 倍(Gardon,1980)。

• p. 696 •

如果只考虑强度实验,图 13-28 中实线表示的应力分布是最佳的,其最大压应力在表面上。但在实际中如果裂纹产生,裂纹将朝着低应力方向扩展从而长大。而如果最大压应力在表面以下,裂纹的扩展将在压应力增长区域被阻障(应力障碍效应,见图 13-28 的虚线)。这可用两种方法进行多步处理:用逆向热淬冷,例如对金属熔体进行快速加热而使表面压应力部分松弛(Schaeffer,1985);或随后在低于 $T_g$ 温度下进行离子交换(见 15.3.2 节)。

### 13.5.2 化学强化

早在 1892 年,Schott 就提出可通过在玻璃表面涂敷一层热膨胀系数较小的玻璃镀层来强化玻璃。这在今天可很容易地通过 sol-gel 方法实现,Fabes 等已有描述(1986)(见第 2 章)。

另一种可用于在表层产生压应力的方法主要是用具有多种组合的离子交换法。如果一种玻璃的 Na 离子在高于 $T_g$ 温度的 $LiNO_3$ 熔体中与 Li 离子进行交换,表层的热膨胀系数比内部的小,这就会在冷至室温时产生压应力。这种方法(Hood 和 Stookey,1957)的缺点是试样多多少少会有些变形。这个缺点也存在于经过高于 $T_g$ 温度的离子交换处理而产生的锂铝硅酸盐为基的透明玻璃陶瓷层中,众所周知,这种玻璃陶瓷的热膨胀系数极低。通过这种表面改性方法处理的普通玻璃的强度值可达 800MPa(Stookey 等,1962;Schröder 和 Gliemeroth,1970)。

与在高于 $T_g$ 温度进行离子交换处理相对应的还有一种在低于 $T_g$ 温度下进行的离子交换机理。当含 $Na_2O$ 的玻璃在 $KNO_3$ 熔体中处理时,$Na^+ \leftrightarrow K^+$ 离子交换会产生晶格膨胀(离子填塞),较大的 $K^+$ 离子进入玻璃表层会产生压应力(应力诱发的扩散)。互扩散决定了这一过程,该过程有很重要的实际意义。玻璃中 $Al_2O_3$ 的含量有助于提高碱金属离子的扩散速率。接近 $T_g$ 的高温可提高交换速率,但是弛豫过程的速度提高时会破坏压应力。这种现象到 $T_g-100K$ 时仍很显著(Sane 和 Cooper,1987)。与慢冷玻璃相比,如果在离子交换前对玻璃进行淬冷处理,由于产生了大的自由体积,使得离子交换量增大(Zheleztsov 和 Yanbeeva,1983)。离子交换的深度通常为 100μm 到 300μm,表面产生高达 1000MPa 的压应力,在拉应力条件下试样断裂前必须克服这一压应力。图 13-29 给出了低温(低于 $T_g$)离子交换强化和热强化产生的压应力分布的对比结果(Olcott,1963)。

上面提到的弛豫应力分布示于图 13-30,由于粘性流动而产生的应力弛豫似乎与混合碱效应没有直接关系(Tomandl 和 Schaeffer,1977)。

• p. 697 •

### 13.5.3 玻璃的纤维增强

正如我们上一节看到的,除了原始的玻璃细纤维外,通常玻璃的拉伸和弯曲强度很低,有很大的脆性。正是因为这些原因限制了它们作为发动机和其它产品中用作结构件的技术应用。用 13.5.1 节和 13.5.2 节中介绍的热强化和化学强化方法只能提高强度,却不

能改变其脆性。一种可以克服这一缺点的方法是在玻璃基体中掺入陶瓷纤维(SiC 纤维和 C 纤维),首先大力提倡这种方法原理的是 Prewo 等(1981)。

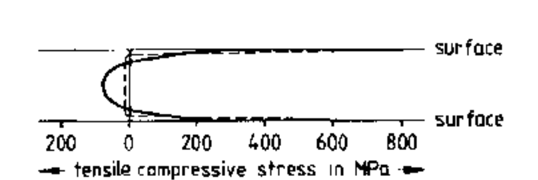



图 13-29 平板玻璃在离子交换(虚线)和淬冷(实线)后横截面的应力分布(Olcott,1963)

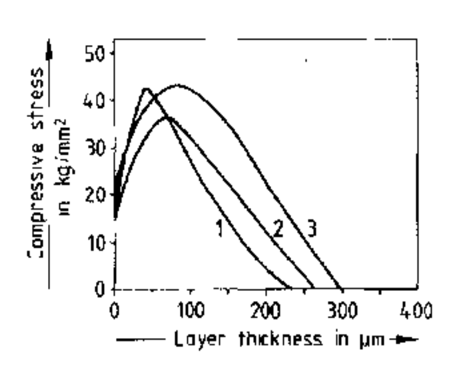



图 13-30 在 $Na_2SO_4+ZnSO_4$ 中离子交换后弛豫应力的分布(Zijlstra 和 Burggraaf,1969)。曲线 1:590℃,10min;曲线 2:580℃,15min;曲线 3:585℃,25min

一种最成功、最经济的方法是用于制备"聚酯胶片"的所谓粘合技术(Sambell 等,1972;Levitt,1973),这种方法是利用有机粘合剂将玻璃粒子粘在纤维上。但是如果利用醇盐溶液作为粘接物质(Hegeler 和 Brückner,1989;Hegeler 等,1989),玻璃粒子和纤维的浸润性及它们的界面性能将得到优化。"聚酯胶片"的强度可通过 sol-gel 转变(见第 2 章)提高到一个很高的硬度水平,这时它们很容易加工,可用金刚石锯锯成片。任何适宜的醇盐溶液均可采用。处理后的"聚酯胶片"在石墨模子中采用感应加热和加静水压并通 $N_2$ 或 Ar 使其致密。

为获得优异的机械性能和热性能,可通过调整以下参数优化工艺(Hegeler 和 Brückner,1989,1990):

1. 热处理和机械处理——对于 DURAN 玻璃(黏度大约 $10^4$dPa·s)在 10MPa 的压力下最佳温度约为 1250℃。

2. 纤维含量——最佳体积含量约为 50%。

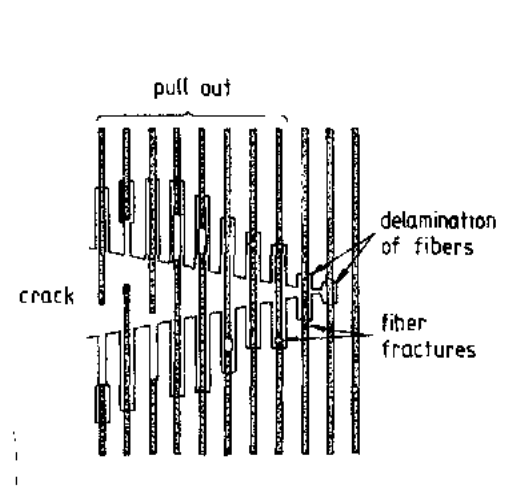



图 13-31 纤维增强玻璃复合材料的"拉出"效应示意图

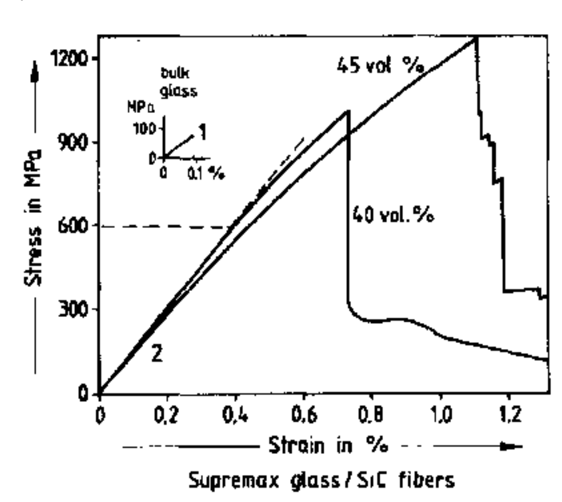



图 13-32 含有 40 和 45vol%纤维的 SUPREMAX 玻璃/SiC-纤维复合材料的应力-应变图与块材玻璃(插图)的比较

3. 纤维和基体间的化学作用力和机械作用力。当这些作用力不太高也不太低时可得到最佳的弯曲强度和韧性。如果纤维与基体之间的结合太强,例如强的化学键合,则强度值中等,但韧性低;如果结合力太低,则强度也很低,但韧性好。要达到最好的效果,结合力应介于两种情况之间,热膨胀失配和纤维与玻璃基体之间的界面状况对强度和韧性都很重要。

• p. 698 •

热膨胀失配决定着纤维与玻璃基体之间的应力(3 个应力分量:径向、轴向和圆周分量),它与热压压力一起决定了复合材料的强度。此外,复合材料两组元之间的摩擦系数、粘着及滑动摩擦系数不仅决定强度还决定韧性。这种影响主要由界面成分和性质决定(Hegeler 和 Brückner,1990)。研究表明,碳薄膜(Brennan,1988)的良好粘着性能(既不高也不低)利于优化所谓的"拉出"效应(图 13-31),这种效应不能太大也不能太小。如果复合材料在断裂后没有"拉出"效应,则此复合材料通常是脆性的。有关优化界面涂层的研究还有许多工作要做(见第 13 卷第 7 章和第 11 章)。

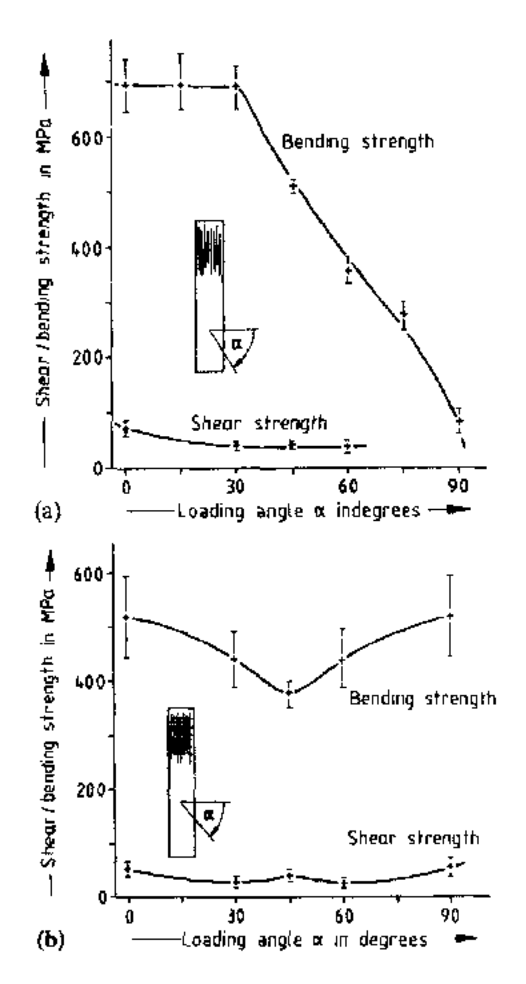



图 13-33 (a)纤维单取向的 DURAN 玻璃/SiC 纤维复合材料;(b) 纤维有 0°/90°交叉叠层取向的复合材料的弯曲和剪切强度与加载角度 $\alpha$ 的关系,这两种复合材料的纤维含量均为 40vol%

这里将介绍一些典型的结果。图 13-32 为两种复合材料的应力-应变行为,与普通的块状玻璃相比,它们的强度高,断裂功大(由应力-应变曲线积分而得)。这种效果很显著,强度可提高 10 多倍,$K_{IC}$值可提高 30 多倍。惟一的缺点是在垂直于纤维取向的方向上强度很低,但这一缺点可以采用一种层叠结构而得到克服,如 0°/90°交叉叠层复合材料。图 13-33(a,b)给出了单取向和双取向 SiC 纤维复合材料的强度与加载角度的关系。在图 13-33(a)中值得注意的是,加载角小于 30°时强度没有下降,与图 13-33(a)中加载角为 0°时的强度相比,图 13-33(b)中的加载角为 0°和 90°时强度的下降仅为 30%。45°时各向异性强度的降低仅为 100MPa。

## 13.6 高于玻璃转变温度时的力学行为

• p. 699 •

尽管玻璃的拉伸和弯曲强度主要是一种表面性质,由表面的严重缺陷所决定,这一点

在玻璃的纯弹性范围和脆性区域是有效的。但是当温度升至 $T_g$ 附近或高于 $T_g$ 的温度时，粘弹性和黏度影响就会变得越来越占主导地位，这时力学性质将会发生怎样的变化呢?这一问题的探讨对玻璃的实际成形过程也是十分重要的。

### 13.6.1 高温强度

#### 13.6.1.1 作为表面性质的高温强度

如果测定商品硅酸盐玻璃随温度升高时的弯曲强度，应力速率对强度的影响就会越来越显著。在温度高于 $T_g$ 时，受温度强烈影响的临界变形速率被认为是在小弯曲变形条件下发生脆性断裂的必要条件，这时的变形量在线性弹性理论范围内(Manns 和 Brückner，1983)。这一临界变形速率可认为是超冷玻璃熔体的塑粘性(或粘弹性)行为与脆弹性行为的分界限(图 13-34)。

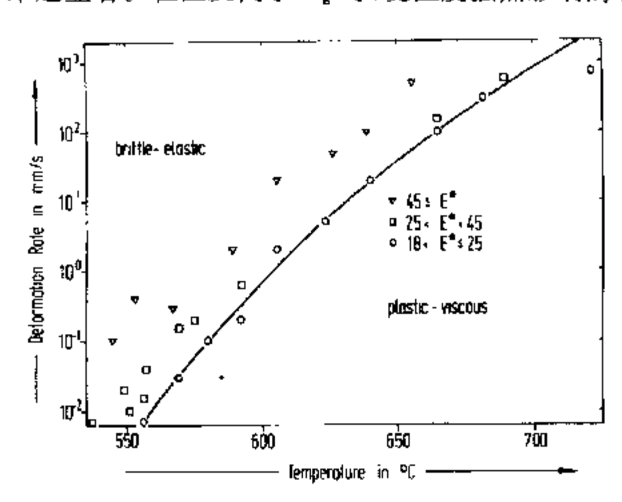



图 13-34 浮法玻璃平板试样发生脆性弯曲变形的最小变形速率曲线(双环法)。试样为原始表面，图中给出了最小变形速率与温度的关系。方法要求断裂时的弯曲变形量应小于试样玻璃板的厚度。各符号表示强度测量的变形速率，以表观(指与变形速率有关)弹性模量 $E^*$ 表征，单位为 GPa

图 13-35 给出了商品硼硅酸盐玻璃的强度与温度的关系，采用平板试样的原始表面，方法为在脆弹性区域内的双环法，这时线弹性理论仍有效。在 $T_g$ 附近和高于 $T_g$ 的温度处，弯曲强度急剧增长。为了能够测试到直至 Littleton 温度(这时 $\eta=10^{7.6}$dPa·s)时的弯曲强度，必须施加大的变形或应变速率，所采用的与变形速率相关的弹性模量($E^*$)值为 25 或 40GPa。

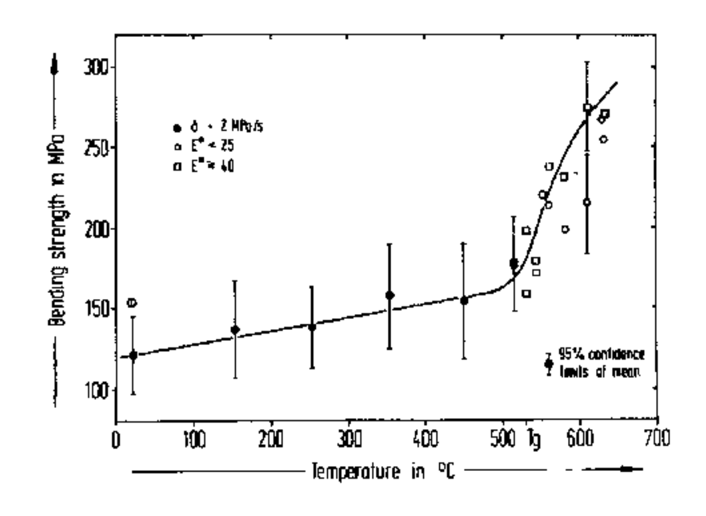



图 13-35 硼硅酸盐玻璃平板原始表面试样在不同加载速率时弯曲强度与温度的关系，不同的 $E^*$ 代表不同的加载速率，⊕为退火试样的强度

有关图 13-35 结果的一种解释为在表面裂纹处尤其是在裂纹尖端会发生粘性流动，导致裂纹尖端的钝化，从面提高强度。我们将在 13.6.3 节中看到，在所施加的应力和应变速度条件下，必须考虑非牛顿流动(在高形变速率和高应力条件下正常黏度的降低)。

13.6.1.2 作为体积性质的高温强度

· p.700 ·

最近又发现了一种完全不同的高温断裂和强度，它不是表面性质，而是一种体积性质。所采用的试验为圆柱状玻璃试样在万用伺服水压试验机的活塞间受压，采用了几种不同的变形速率。在中等变形速率，温度高于 $T_g$ 时，实验结果如图 13-36 所示。经历了粘弹性和流动区之后，在变形的圆柱试样的中分线处产生第一个轴向裂纹。试样的抗拉强度可从应力-应变曲线通过计算得到(Hessenkemmper 和 Brückner，1989)，结果如图 13-37 所示，图中给出了在恒定的牛顿平衡黏度 $\eta_0=10^8\mathrm{Pa\cdot s}$ 时几种硅酸盐玻璃和 $\eta_0=10^{12}\mathrm{Pa\cdot s}$ 时一种玻璃抗拉强度与轴向压应力的关系。对于不同成分的玻璃，其抗拉强度会有 300%的差别，结果列于表 13-2 和表 13-3。

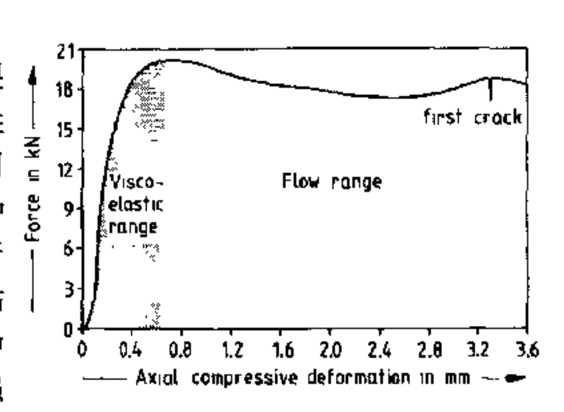



图 13-36 受压的玻璃圆柱试样(DDG 标准玻璃 I，$T=658℃$，$\dot{s}=8\mathrm{mm/s}$)在粘弹性区域、粘性流动区域和在已变形式样的中分线处产生第一条大裂纹时的典型受力-形变图

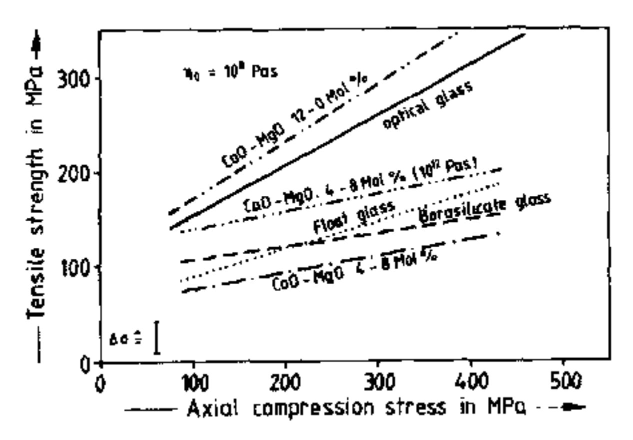



图 13-37 在恒定的牛顿平衡黏度 $\eta_0=10^8\mathrm{Pa\cdot s}$ 时几种玻璃和 $\eta_0=10^{12}\mathrm{Pa\cdot s}$ 时一种玻璃高温抗拉强度和轴向压应力的关系

· p.701 ·

高温拉伸强度与温度的关系可从含 GaO-MgO(两者的含量分别为 4mol%和 8mol%)玻璃的例子中看出：当温度从 557℃变到 697℃或黏度从 $10^{12}\mathrm{Pa\cdot s}$ 变到 $10^8\mathrm{Pa\cdot s}$ 时强度下降 60MPa。

图 13-37 中强度随轴向压应力的升高面增大的原因是玻璃熔体的结构随载荷的变化面变化，这一点与随应力而变的弛豫行为(见 13.6.2 节)和非牛顿流动行为(见 13.6.3 节)相一致。

表 13-2 工业用玻璃的成分和性质

| | 硼硅酸盐玻璃 | | 光学玻璃 | | 浮法玻璃 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | mol% | wt% | mol% | wt% | mol% | wt% |
| $SiO_2$ | 81.8 | 80 | 73.0 | 69 | 70.1 | 71.3 |
| $B_2O_3$ | 8.8 | 10 | — | — | — | — |
| $Al_2O_3$ | 1.8 | 3 | — | — | 0.35 | 0.6 |
| $Na_2O$ | 5.0 | 5 | 8.2 | 8 | 13.3 | 14 |
| $K_2O$ | — | — | 6.1 | 9 | 0.02 | 0.03 |
| MgO | 1.5 | 1 | — | — | 5.9 | 4.0 |
| CaO | 1.1 | 1 | 9.1 | 8 | 10.1 | 9.6 |
| BaO | — | — | 0.8 | 2 | — | — |
| ZnO | — | — | 2.7 | 3.5 | — | — |
| $Sb_2O_3$ | — | | 0.1 | 0.5 | — | — |
| $SO_3$ | — | — | — | — | 0.22 | 0.31 |
| Sum | | 100 | | 100 | | 99.84 |
| $T_g$(℃) | 550 | | 529 | | 546 | |
| $\alpha(10^{-6}K^{-1})$ | 3.25 | | 9.35 | | 8.96 | |
| $E$(GPa) | 59 | | 64.5 | | 73 | |
| $G$(GPa) | 25 | | 26 | | 32 | |
| 密度 $\rho(g/cm^3)$ | 2.226 | | 2.565 | | 2.495 | |

表 13-3 CaO/MgO 变化的玻璃成分和性质

| | 玻璃 1# | | 玻璃 2# | | 玻璃 3# | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | mol% | wt% | mol% | wt% | mol% | wt% |
| $SiO_2$ | 74 | 73.33 | 74 | 74.11 | 74 | 74.5 |
| $Al_2O_3$ | 1.5 | 2.52 | 1.5 | 2.55 | 1.5 | 2.58 |
| $Na_2O$ | 12 | 12.27 | 12 | 12.4 | 12 | 12.53 |
| $K_2O$ | 0.5 | 0.78 | 0.5 | 0.78 | 0.5 | 0.79 |
| MgO | <u>0.0</u> | 0.00 | <u>4</u> | 2.68 | <u>8</u> | 5.42 |
| CaO | <u>12</u> | 11.1 | <u>8</u> | 7.48 | <u>4</u> | 3.77 |
| $Sb_2O_3$ | | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 |
| $T_g$(℃) | 565 | | 547 | | 548 | |
| $\alpha(10^{-6}K^{-1})$ (100 200℃) | 8.7 | | 8.25 | | 7.6 | |
| $E$(GPa) | 75 | | 72 | | 71 | |
| $G$(GPa) | 31 | | 30.5 | | 30.5 | |
| 密度 $\rho(g/cm^3)$ | 2.52 | | 2.479 | | 2.45 | |

正如 Hessenkemper 和 Brückner(1989)所指出的，高温抗拉强度在粘性流动范围内很显然是一种体积性质。在脆性和粘弹性范围内与表面有关的强度值通常有 30%或更高的相对波动，这通常是表面因素影响的统计结果，而在粘性流动范围里抗拉强度的变化只有 5%，并且断裂强度绝对与表面粗糙程度无关。

### 13.6.2 非线性弛豫行为

对玻璃熔体来说，当应力到达断裂极限时，弛豫行为不再是线性的。这一点 Hessenkemper 和 Brückner(1989,1990a)在许多实验中都得到了证实。这些实验的主要结果示于图 13-38(a,b)，图中给出了粘弹性范围内受压的圆柱玻璃试样的弛豫模量 $E(t)_{max}$和变形速率 $\dot{h}$ 的关系(图 13-38)，还给出了几种玻璃在不同平衡黏度 $\eta_0$ 下的 $E(t)_{max}$和 $\dot{h}$ 的关系。很明显，不仅不同黏度会产生大的 $E(t)_{max}$差别，并且不同成分的玻璃熔体其 $E(t)_{max}$的差别也很大(见表 13-2 和表 13-3)。弛豫模量随 $\dot{h}$ 和黏度的增加而增大。

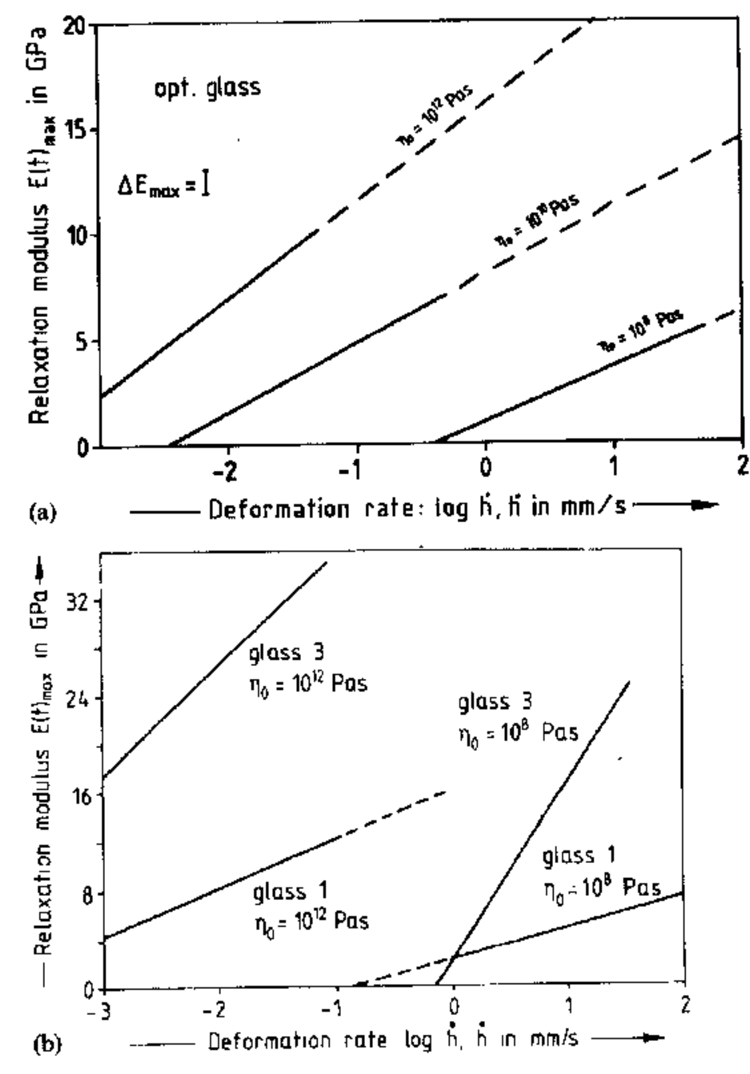



图 13-38 在不同平衡黏度 $\eta_0$ 条件下弛豫模量与试样的轴向变形速率对数($\lg\dot{h}$)的关系。(a)光学玻璃；(b)1 号和 3 号玻璃(见表 13-3)

• p. 702 •

令人感兴趣的一点是当轴向压应力 $\sigma_{ax}$ 高于 20MPa 时，Wiliams-Landel-Ferry 方程中的位移因子不再是常数，而是随 $\sigma_{ax}$ 的增加而减小(Hessenkemper 和 Brückner，1990a)。因此在高于此负载极限时，简单的热流变关系(Ferry，1970；Kurkjian，1963；Mius 和 Sievert，1973)不再适用了。弛豫行为与加载或变形速率有关，这时在恒定温度和恒定平衡黏度 $\eta_0$ 的条件下弛豫时间 $\tau$ 不再是常数，而与变形速率 $\dot{h}$ 有关(图 13-39)。这就意味着有负载时弛豫过程的发生要快于无负载时的情况。

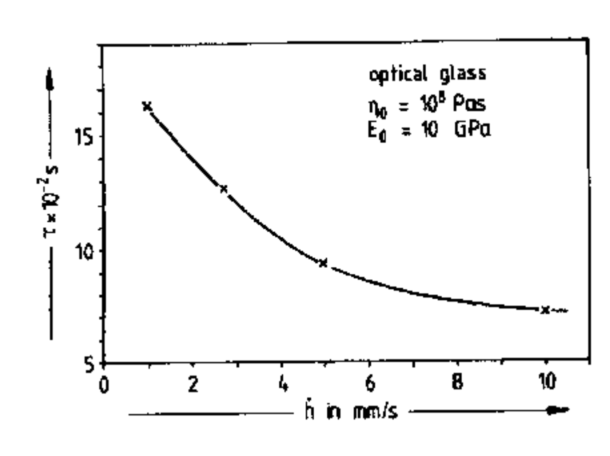



图 13-39　在牛顿平衡黏度 $\eta_0=10^8$Pa・s 条件下光学玻璃熔体的弛豫时间 $\tau$ 与变形速率 $\dot{h}$ 的关系

• p. 703 •

还有一点也令人感兴趣：弛豫模量和高温抗拉强度之间存在一定的相互关系：弛豫模量越大，高温抗拉强度也越大，反之亦然[试比较图 13-38(a，b)与图 13-37]。

这样我们对于玻璃熔体的脆性就有了一个清晰的概念，这对于玻璃熔体在玻璃成型过程中的可操作性概念的理解有重要意义(Hessenkemper 和 Brückner，1990b)。

• p. 704 •

### 13.6.3　非牛顿流动行为

在本节中，我们只考虑负载对黏度的影响，而不涉及由于非热平衡过程产生黏度随时间变化(见第 3 章以及 Scherer，1986；Rekhson，1986)。

首次对硅酸盐玻璃非牛顿流动行为的测量是由 Li 和 Uhlmann(1970)在恒拉伸应力条件下和 Simmons 等(1982)在恒拉伸应变条件下用纤维伸长法进行的，这些测量仅限于(牛顿)黏度范围 $10^{16}>\eta_0>10^{12.5}$Pa・s 和 $10^{13}>\eta_0>10^{10}$Pa・s。

在非牛顿流动条件下，也对受压应力作用的圆柱状玻璃试样用平行平板塑性计进行了研究。最初的黏度研究范围：$10^{11}>\eta_0>10^{8.3}$Pa・s(Manns 和 Brückner，1988)，后来的研究范围又扩展至 $10^{14}>\eta_0>2\times10^5$Pa・s，在研究过程中要注意消除耗散机械能所产生的加热效应(Hessenkemper 和 Brückner，1988)。在高的变形速率下，应力-应变曲线(见图 13-36)中有一很显著的短期应力极大。测试数据表明，在以比牛顿值高出 10 多倍的速率进行压制过程中，玻璃的黏度连续下降(图 13-40)。在可比的范围内，这些数据与上面提到的用纤维伸长法测得的数据吻合得非常好。玻璃熔体流动性的增加可用结构-粘性流动行为来解释，这一行为是与由负载有关的玻璃熔体结构改变而引起的，这种改变与取向，至少与各向异性效应有关。

在恒定轴向压应力条件下非牛顿流动行为随温度的升高而显著升高，这与玻璃纤维在 $T_0$ 温度和恒定拉应力作用下的双折射和收缩随拉制纤维温度的升高而升高相似(见 13.3.3 节)。还有实验证明在足够高的负载作用下玻璃熔体的各向同性结构可能会变成各向异性结构，甚至会变成有取向的结构。我们前面已提到过，这将不但影响流动行为(见

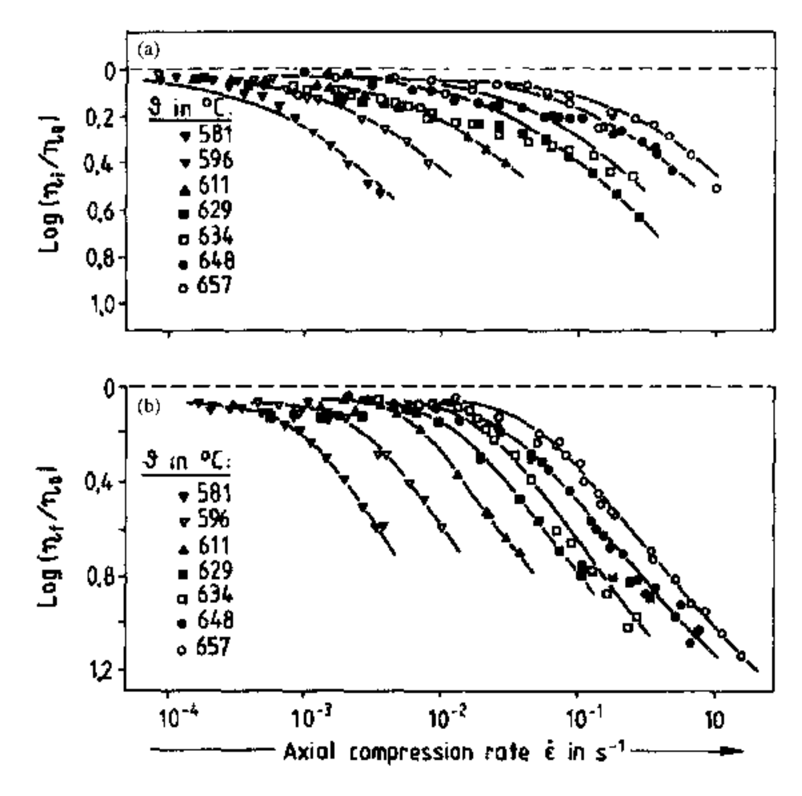



图 13-40　在不同温度下经牛顿平衡黏度 $\eta_0$ 归一化处理的浮法玻璃的黏度与轴向压缩率的关系。(a)在压缩过程初期归一化的初始黏度 $\lg\eta_i/\eta_0$；(b)在压缩过程的末尾或第一条裂纹产生时的最终归一化黏度 $\lg\eta_f/\eta_0$

13.6.2 节)，而且还会影响高温抗拉强度(见 13.6.1.2 节)。

• p. 705 •

这种黏度升高效应将会保持到多高的温度？是否存在一个限度？是一种什么样的限度——饱和还是极大值？通过对多种玻璃熔体的流变双折射的测量可以找到答案。这些熔体如硼酸盐、硫化物和偏磷酸盐熔体，测量表明在 $10^4$ 到 $10^2$Pa • s 黏度范围有最大的比双折射($\Delta n$/应力)，在这一黏度范围内纤维的拉制是可能的(Brückner，1987)。因此，在低于这个最大值的对应温度条件下，各向异性和取向效应增大，但在高于最大值对应的温度条件下，这些效应随温度的升高而减弱。

## 13.7　其它性质

### 13.7.1　显微硬度

#### 13.7.1.1　压痕过程和现象

显微硬度有时被称作金刚石压痕硬度。可采用两种金刚石压头：一种是维氏(Vickers)金刚石压头，它是一个规则的金字塔形，压头尖端的角度为 136°；另一种是努氏(Knoop)金刚石压头，它是一种拉长了的菱形金字塔形，压头尖端的角度为 172.5°和

130°。式(13-32)给出了两种显微硬度：

$$\mathrm{MHV} = 0.1855F/d^2 \text{ 和 } \mathrm{MHK} = 1.4233F/d^2 \qquad (13\text{-}32)$$

其中，负载 $F$ 的单位是 N，对角线长 $d$ 的单位是 mm。对于努氏压头，$d$ 为压痕中较长的对角线。显微硬度通常在 $10^7\mathrm{N/m^2}$ 或 10MPa 量级，压头压入玻璃直至负载被逐渐增加的接触面积所补偿。只要在压痕边缘无裂纹产生，整个过程为玻璃的弹性和塑性变形过程。如果无弹性分量，显微硬度应与负载 $F$ 无关，但实际情况却不是这样：因为试样在卸载时发生弹性回弹，硬度随负载减小而升高。如果像通常那样在加载后观察压痕，我们必须考虑所谓的回弹值 $c$，见式(13-33)：

$$\mathrm{MHK_{corr}} = 1.4233F/(d + c)^2 \qquad (13\text{-}33)$$

其中 $c$ 和 $\mathrm{MHK_{corr}}$ 确实与负载无关，这一点已由 Kranich 和 Scholze(1976)的实验证实：但 $c$ 值与湿度有关，它随相对湿度的增大和加载时间的延长而减小。这一点同样也由 Hirao 和 Tomozawa(1987)的实验证明。

在测量过程中水会渗入有应力的玻璃表面，从而增大变形过程中的塑性分量。

• p. 706 •

为了消除回弹效应的影响(这种效果的最大影响可达 50%)，可在加载时从玻璃底部观测 $d$(Kranich 和 Scholze，1976；Micnels 和 Frischat，1982)或采用测量和记录压入深度的方法(Fröhlich 等，1977，1979；Weiss，1987)。但是采用这些方法无法彻底消除弹性分量，因为在加载条件下压头与玻璃都会有弹性相互作用。在这方面，Bartenev 等(1969)的实验十分有意义，因为塑性变形与玻璃的致密化有关(Ernsberger，1968)，与永久致密化相类似，这一点可参见 13.2.2.1 节。Bartenev 等对压痕后的玻璃试样进行了退火处理，结果表明小尺寸压痕完全弥合，而大尺寸的压痕变小，其位置在原来压痕的边界内部，这表明压痕过程是一个很复杂的流变和致密化过程，需要进一步研究。

#### 13.7.1.2 化学成分的影响

压痕过程至少是一个部分变形或流动过程，该过程可作为低温条件下牛顿(根据 Douglas，1958)或非牛顿黏度的一级近似。因此我们可以预计，碱金属氧化物作为 $SiO_2$ 的替代物可以降低显微硬度，而 CaO，MgO，ZnO，$B_2O_3$ 和 $Al_2O_3$ 会提高显微硬度图 13-41。这一点由 Ainsworth(1954)的 MHV 测量和 Kennedy 等(1980)的 MHK 测量得到了证实。除了黏度因素外，这一过程与多种组分的极化率有关也可解释这些结果(Petzold 等，1961)。这样就有与弹性常数(见 13.2.1.2 节)相类似的参数，尤其是可压缩性。OH 基也会使显微硬度降低(Sakka 等，1981；Takata 等，1982)，这是易于理解的。

上面提到的显微硬度与弹性常数的关系是由 Yamane 和 Mackenzie(1974)提出的。他们认为显微硬度(MH)是对弹性、塑性变形和致密化抵抗力的表现，这种关系可用 $\mathrm{MH} \approx 19(\alpha GK)^{1/2}$ 表达，其中 $\alpha$ 是热膨胀系数，$G$ 和 $K$ 分别是剪切模量和压缩模量。

Bartenev 和 Sanditov(1982)得出了 MH 与杨氏模量 $E$ 和泊松比 $\mu$ 之间的关系：$\mathrm{MH} = (1-2\mu)E[G(1+\mu)]$，从此式可以得出一个粗略的估计，MH 约为弹性模量的 6 10%。

最后还有一点值得一提，Kerkhof 和 Schinker(1972)发现了 MH 和流变应力之间的关系，即 MH 与分子强度成正比，这可用 $H\text{-}v_1(\rho\gamma/r)^{1/2}$ 来表达，其中，$v_l$ 是纵向声速，$\rho$ 是

密度，$\gamma$ 是表面能，$\bar{r}$ 是原子平均间距。

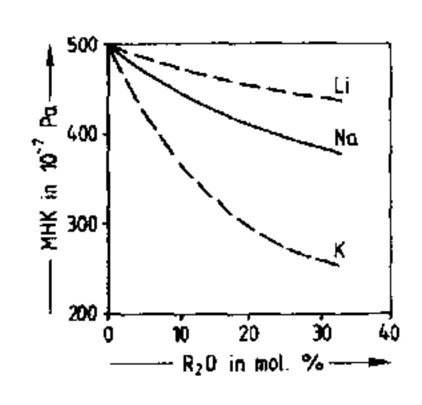



图 13-41　二元碱金属硅酸盐玻璃的努氏显微硬度(Kennedy 等，1980)

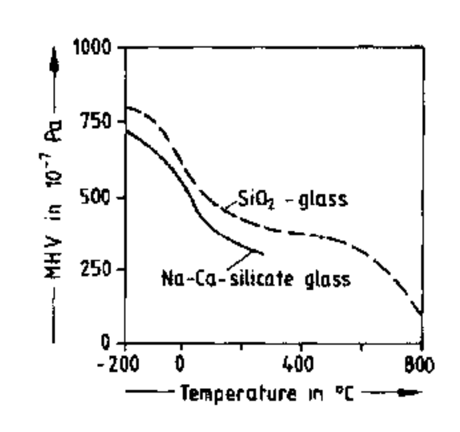



图 13-42　维氏显微硬度与温度的关系(Wertbrook，1960)

13.7.1.3　温度的影响及热历史

· p. 707 ·

与键强度和黏度相类似，玻璃的显微硬度随温度的升高而减小。图 13-42 给出了石英玻璃和钠钙硅酸盐玻璃显微硬度受温度影响的趋势(Weztbrook，1960)。因此，如果高温状态的玻璃结构被"冻结"下来，如回火玻璃，其显微硬度会比退火玻璃低，这是因为回火玻璃的结构比退火玻璃更开放(比体积大)。另外还应注意弹性回弹效应，这一效应在当试样受压力作用时更为明显(Kranich 和 Scholze，1976)，因此，这些测量应在有负载的情况下进行(见 13.7.1.1 节)。Hara 和 Kerkhof(1962)给出的结果是回火玻璃比退火玻璃的硬度低约 4%。

## 13.7.2　应力-光学系数

13.7.2.1　玻璃弹性范围内的应力-光学系数

应力-光学系数 $C$ 的定义是应力差 $\Delta\sigma$ 和双折射 $\Delta n$ 之间线性关系中的系数：$\Delta n=\delta/d=C\,\Delta\sigma$，其中 $\delta$ 是光程差，$d$ 是光束经过玻璃的几何长度。这也被称作光弹性常数或 Brewster 常数($1\text{Brewster}=10^{-6}\text{mm}^2/\text{N}$)，并且 $C$ 值是取决于玻璃成分的特征值。$C$ 值的范围大约是 $-3$—$+5$ Brewster。图 13-43 中给出了二元硼酸盐和硅酸盐玻璃的例子。有关 $C$ 值与化学成分关系的进一步知识见本卷的第 12 章。在本节中，应力-光学系数是用来测量玻璃中应力分布的工具。

所有应力-光学方法的实质就是从相对路径差 $\delta=\Delta nd/\lambda$($\lambda$ 是光的波长)和已知的应力-光学系数 $C$ 得到主应力差值，主应力等于两倍的最大剪切应力。但是，以下两种情形必须加以区分：

(a) 应力差值足够大，以致于应力差值可用等色线来表示，$\delta=N=\pm1,\pm2,\pm3$ 等，其中 $N$ 是干涉级数。

(b) 应力差值足够小，以致于相应的路径差可得到补偿，并可采用补偿器来测量：$\delta<$

±1。

· p. 708 ·

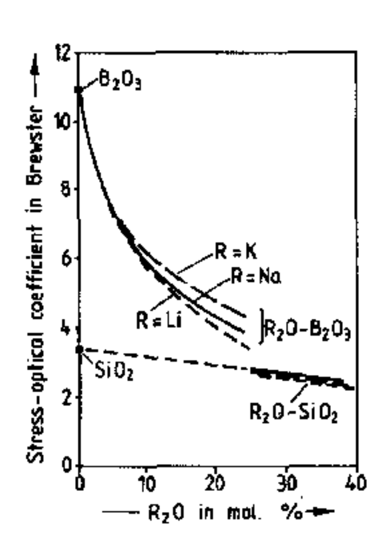



图 13-43 Matusita 等(1984a,b)研究得到的二元碱金属硼酸盐和硅酸盐玻璃的应力-光学系数 $C$,此图是由 Scholze (1988)绘制的

对于硅酸盐玻璃,要使 2mm 厚的玻璃片试样产生 $\delta=1$ 的路程差(即形成第一条等色线)所需施加的张应力 $\sigma_1\approx100\mathrm{N/mm^2}\approx1000\mathrm{kp/cm^2}\approx100\mathrm{MPa}(\sigma_2=0)$。这一应力的数量级相当于玻璃块体材料的强度。因此可以采用模型材料,如聚合物(环氧树脂 B)来确定某些结构中的应力分布,如在裂纹上、边缘或孔洞中的应力分布。这是因为这些材料的 Brewster 常数(25 到 55)远远大于硅酸盐玻璃(大约为 3)。

采用这种方法[见上页情形(b)],必须采用起偏器和检偏器(例如正交尼克尔棱镜)或带有 Berek 补偿器、Babinet 或 Brece-Kohler 补偿器的偏光显微镜来确定路程差 $\delta$(Kerkhof,1980)。利用 $\lambda/4$ 片,我们可以通过颜色的变化区分拉应力和压应力,此时第一级从红色变到兰色或黄色。除了外力在玻璃中产生的机械应力外,其它形式的应力,如瞬间或永久热应力,由玻璃中的缺陷或热膨胀系数不同的晶态夹杂物产生的应力,也是重要的。

### 13.7.2.2 粘弹性范围内的应力-光学系数

由于极化率与温度有关,应力-光学系数也与温度有关。从室温到 $T_g$,这种依赖关系不明显(大约为 7%,VanZee 和 Noritake,1958),但在等于和高于 $T_g$ 的温度时,这种依赖关系很大,并与时间和速率有关(Manns 和 Brückner,1981),因此热历史对应力-光学系数有一定影响。

图 13-44(a,b)给出了在粘弹性范围内两种玻璃在几种加载速度下应力-光学系数与温度的关系,其中一种玻璃是商品化无色钠钙硅酸盐容器玻璃,另一种实验室用玻璃是与

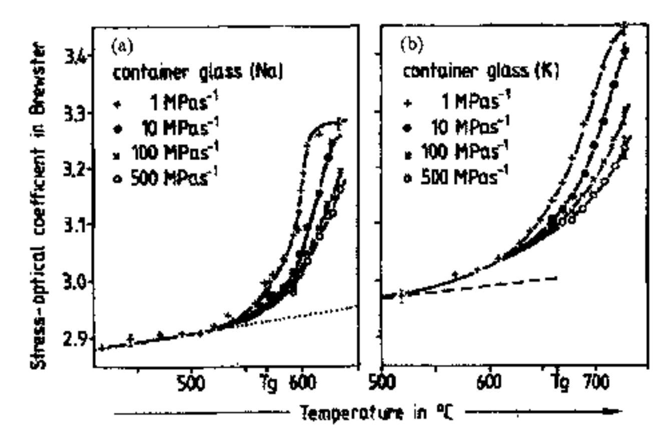



图 13-44 (a) 商品化的 Na-Ca-硅酸盐器皿玻璃(Na)和(b)经改性的 K-Ca-硅酸盐玻璃(用 $K_2O$ 取代 $Na_2O$)(K)在不同应力速率下应力-光学系数与温度的关系

第一种玻璃成分大致相同的，只是用 $K_2O$ 取代了 $Na_2O$。应力速率越低，$C$ 值越大。这两种玻璃的应力-光学系数对应力速率的依赖关系在图 13-45(a,b)中更为明显(Manns 和 Brückner,1981)。

• p. 709 •

从以上实验结果可得到如下结论：首先，因为极化率高，含 $K_2O$ 的玻璃通常有高的 $C$ 值；其次，玻璃在高于 $T_g$ 温度时有大的温度系数 $C$ 可解释为热诱导的玻璃网络结构的解聚合作用(网络结构断裂和重新连接的可逆过程)，解聚合作用的机理是统计的网络断裂效应(键的打开)随温度的升高而升高，反之亦然。另外，统计的网络合闭效应(键的连结)随温度的降低而升高；因此整体而言，解聚合的整个过程是键的开闭过程。

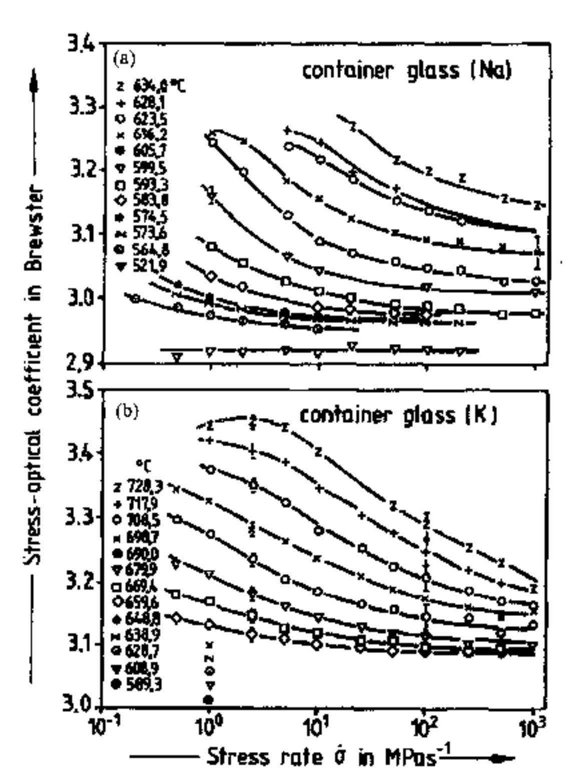



图 13-45　两种玻璃(Na)和(K)在不同温度下应力-光学系数与应力速率之间的关系。(a)工业用器皿玻璃(Na)；(b)改性的器皿玻璃(K)；见图 13-44(a,b)

最后，在机械应力的作用下，与无应力状态的玻璃相比，网络片断或离子需要一段时间通过能量交换来移动到其它位置。这一过程与粘性或更确切地说是粘弹性流动有关，这样就会产生各向异性效应甚至是取向效应。这种机理与 13.6.2 节中所描述的效应和流动双折射(Wäsche 和 Brückner,1986a、b,1987,同样见 Brückner,1987)类似。

## 13.8 参 考 文 献


Acloque, P., Le Clerc, P., Ehrmann, P. (1960), *Compte Rendu du Colloque U.S.C.V. sur la Nature des Surfaces Vitreuses Polies*. Charleroi: Union Scientifique Continentale du Verre, pp. 43–63.

Adams, R., McMillan, P. W. (1977), *J. Mater. Sci. 12*, 2544–2546.

Ainsworth, L. (1954), *J. Soc. Glass Techn. 38*, 479–547.

Anderegg, F. O. (1939), *Ind. Eng. Chem. 31*, 290–298.

Andrade, E. N., Tsien, L. C. (1937), *Proc. Roy. Soc. A159*, 346–354.

Appen, A. A., Kozlovskaya, E. I., Fu-Si, H. (1961), *J. Angew. Chemie UdSSR 34*, 975–981.

Bando, Y., Ito, S., Tomozawa, M. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, C36–37.

Bartenev, G. M. (1968), *J. Non-Cryst. Solids 1*, 69–90.

Bartenev, G. M., Rasumowskaja, J. W., Sanditow, D. S. (1969), *Silikattechn. 20*, 89–93.

Bartenev, G. M., Sanditov, D. S. (1982), *J. Non-Cryst. Solids 48*, 405–421.

Blank, K., Grüters, H., Hackl, H. (1990), *Glastechn. Ber. 63*, in print.

Bradt, R. C. (Ed.) (1974–1986), *Fracture Mechanics of Ceramics*. New York, London: Plenum Press, Vol. 1 (1974) to Vol. 8 (1986).

Brennan, J. J. (1988), *Journal de Physique Colloqu.* C5 Supplement no. 10, *49*, C5 791–809.

Bridgman, P. W., Simon, J. (1953), *J. Appl. Phys. 24*, 405–413.

Brückner, R. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 95* and *96*, 961–968.

Brückner, R. (1990), in: Uhlmann, D. R., Kreidl, N. (Ed.): *Glass Science and Technology, Vol. 9*, 33–118.

Charles, R. J. (1958), *J. Appl. Phys. 29*, 1549–1560.

Charles, R. J. (1961), in: *Progress in Ceramic Science*: Burke, J. E. (Ed.). Oxford etc., Pergamon, Vol. 1, pp. 1–38.

Chermant, J. L., Osterstock, F., Vadam, G. (1979), *Verres Refract. 33*, 843–857.

Coenen, M. (1961), *Z. Elektrochem. 65*, 903–908.

Coenen, M. (1983), *Glastechn. Ber. 56*, 188–195.

Coenen, M., Amrhein, E. M. (1961), *Compte Rendu du Symposium sur la résistance méchanique du verre*, Florence, 529–550. Compte Rendu; Union Scientifique Continentale du Verre, 24 Rue Dourlet, Charleroi, Belgique.

Cohen, H. M., Roy, R. (1961), *J. Am. Ceram. Soc. 44*, 523–524.

Cottrell, A. H. (1964), *The Mechanical Properties of Matter*. New York, Wiley, 430 p.

Dannheim, H., Oel, H. J. (1983), in: *Festigkeit keramischer Werkstoffe*. DFG (Ed.), Deutscher Verband für Materialprüfung, e.V., Berlin 87, pp. 17–32.

Davidge, R. W. (1979), *Mechanical Behaviour of Ceramics*. Cambridge, London, New York: Cambridge Univ. Press.

Day, D. E., Rindone, G. (1962), *J. Am. Ceram. Soc. 45*, 496–504.

Deeg, E. (1958), *Glastechn. Ber. 31*, 1–9, 85–93, 124–132, 229–240.

DeGuire, M. R., Brown, S. D. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, 270–273.

Dietzel, A. (1981), *Glastechn. Ber. 54*, 49–51.

Doremus, R. H. (1973), *Glass Science*. New York: Wiley.

Doremus, R. H. (1983), *J. Appl. Phys. 54*, 193–198.

Doremus, R. H. (1982), in: *Treatise on materials science and technology*: Tomozawa, M., Doremus, R. H. (Ed.). New York, San Francisco, London: Academic Press, Vol. 22, pp. 169–239.

Douglas, R. W. (1958), *J. Soc. Glass Technol. 42*, 145–157.

Ernsberger, F. M. (1962), *Advances in Glass Technology*, New York: Plenum Press, pp. 511–524.

Ernsberger, F. M. (1968), *J. Am. Ceram. Soc. 51*, 545–547.

Ernsberger, F. M. (1977), *J. Non-Cryst. Solids 25*, 295–321.

Evans, A. G. (1974/78), in: *Fracture Mechanics of Ceramics*. New York, London: Plenum Press, Vol. 1 (1974), pp. 17–48; Vol. 3 (1978), pp. 31–49.

Fabes, B. D., Doyle, W. F., Zelinski, J. J., Silverman, L. A., Uhlmann, D. R. (1986), *J. Non-Cryst. Solids 82*, 349–355.

Ferry, J. D. (1970), *Viscoelastic Properties of Polymers*. 2nd ed., New York, London, Sydney: Wiley.

Fitzgerald, J. V. (1951), *J. Am. Ceram. Soc. 34*, 314–319, 339–342, 388–391.

Freiman, S. W. (1980), in: *Glass: Science and Technology*. New York, London: Academic Press, Vol. 5, pp. 21–78.

Freiman, S. W., White, G. S., Fuller, E. R. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68*, 108–112.

Fröhlich, F., Grau, P., Grellmann, W. (1977), *Phys. stat. solidi* (a) *42*, 79.

Fröhlich, F., Grau, P., Grellman, W. (1979), *Wiss. Ztschr.* Friedr. Schiller Universität Jena, Math.-Nat. R. *28*, 449–463.

Galyant, V. J., Primenko, V. J. (1978), *Glass Ceram. USSR 35*, 14–15.

Gardon, R. (1980), in: *Glass: Science and Technology*. Vol. 5, *Elasticity and Strength in Glasses*: Uhlmann, D. R., Kreidl, N. J. (Eds.). New York: Acad. Press, pp. 145–216.

Gehrke, E., Hähnert, M., Ullner, Ch. (1986), *J. Non-Cryst. Solids 80*, 269–276.

Gora, P., Kiefer, W., Sack, W., Saidel, H. (1977), *Glastechn. Ber. 50*, 319–327.

Griffith, A. A. (1920), *Phil. Trans. Roy. Soc. (Lond.) A221*, 163–198.

Hagy, H. E., Ritland, H. N. (1957), *J. Am. Ceram. Soc. 40*, 436–442.

Halleck, P. M., Pacalo, R. E., Graham, E. K. (1986),

*J. Non-Cryst. Solids 86,* 190–203.
Hasegawa, H., Nishihama, K., Imaoka, M. (1972), *J. Non-Cryst. Solids 7,* 93–102.
Hegeler, H., Brückner, R. (1989), *J. Mater. Sci. 24,* 1191–1194.
Hegeler, H., Brückner, R. (1990), *J. Mater. Sci. 25,* 4836–4846.
Hegeler, H., Reich, Ch., Brückner, R., Pannhorst, W. (1989), *Patent Schott Glaswerke,* P 3731650.
Hessenkemper, H., Brückner, R. (1988), *Glastechn. Ber. 61,* 312–320.
Hessenkemper, H., Brückner, R. (1989), *Glastechn. Ber. 62,* 399–409.
Hara, M., Kerkhof, F. (1962), *Rep. Asahi Glass Comp. Res. Lab. 12,* 99–104.
Hessenkemper, H., Brückner, R. (1990a), *Glastechn. Ber. 63,* in print.
Hessenkemper, H., Brückner, R. (1990b), *Glastechn., Ber. 63,* in print.
Hillig, W.B. (1962), in: *Modern Aspects of the Vitreous State.* Mackenzie, J.D. (Ed.), London, Butterworths. Vol. 2, pp. 152–194.
Hillig, W.B., Charles, R.J. (1965), in: *High strength materials:* Zackay, V.F. (Ed.). New York: Wiley, pp. 682–705.
Hirao, K., Tomozawa, M. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70,* 43–48.
Holloway, D.G. (1986), *Glass Technol. 27,* 120–133.
Hood, H.P., Stookey, S.D. (1957), *US Pat. 2,779,* 136.
Irwin, G.R. (1958), Fracture, in: *Handbuch der Physik, Bd. 6.* Flügge, S. (Ed.). Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, pp. 551–590.
Jakus, K., Coyne, D.C., Ritter, J.E. (1978), *J. Mater. Sci. 13,* 2071–2080.
Kennedy, C.R., Bradt, R.C., Rindone, G.E. (1980), *Phys. Chem. Glasses 21,* 99–105.
Kerkhof, F. (1963), *Naturwiss. 50,* 565–566.
Kerkhof, F. (1970), *Bruchvorgänge in Gläsern.* Frankfurt/M., Deutsche Glastechn. Gesellschaft.
Kerkhof, F. (1980), *Bruchentstehung und Bruchausbreitung,* in: *Glastechn. Fabrikationsfehler:* Jebsen-Marwedel, H., Brückner, R. (Ed). Berlin, Heidelberg, New York: Springer, pp. 523–587.
Kerkhof, F. (1983), in: *Ceramic Monographs – Handbook of Ceramics,* Schmid-Verlag GmbH, Freiburg i. Br., FRG, pp. 1–13.
Kerkhof, F., Richter, H.G. (1987), *Sprechsaal 120,* 430–437, 659–667.
Kerkhof, F., Schinker, M. (1972), *Glastechn. Ber. 45,* 228–233.
Kerkhof, F., Richter, H.-G., Stahn, D. (1981), *Glastechn. Ber. 54,* 265–277.
Kerper, M.J., Scuderi, T.G. (1964a), *Proc. Am. Soc. Test. Mat. (ASTM) 64,* 1073–1143.
Kerper, M.J., Scuderi, T.G. (1964b), *Bull. Amer. Ceram. Soc. 43,* 622–625.
Kirby, P.L. (1953), *J. Soc. Glass Technol. 37,* 7–26.
Kirby, P.L. (1954), *J. Soc. Glass Technol. 38,* 383–420.
Kirby, P.L. (1957), *J. Soc. Glass Technol. 41,* 95–116.
Kozlovskaya, E.J. (1959), in: *The Structure of Glass:* Vol. 2. Porai-Koshits, E.A. (Ed.). pp. 299–301.
Kranich, J.F., Scholze, H. (1976), *Glastech. Ber. 49,* 135–143.
Kruithof, A.M., Zijlstra, A.L. (1959), *Glastechn. Ber. 32 K,* III/1–6.
Kurkjian, C.R. (1963), *Phys. Chem. Glasses 4,* 128–136.
Kurkjian, C.R. (1985), *NATO Conference Series, 6. Material Science,* Vol. 11: *Strength of Inorganic Glasses.* New York: Plenum Press.
Kurkjian, C.R., Krause, J.T., Paek, U.C. (1982), *J. Physique 43,* Suppl. 12, Coll. C9, 585–586.
LaCourse, W.C. (1972), in: *Introduction in Glass Science:* Pye, L.D., Stevens, H.J., LaCourse, W.C. (Eds.). New York, London: Plenum, pp. 451–512.
Lawn, B.R. (1983), *J. Am. Ceram. Soc. 66,* 83–91.
Lawn, B.R., Wilshaw, T.R. (1975), *Fracture of Brittle Solids,* 2nd ed.: Lawn, B.R. (1992). Cambridge: Cambridge University Press.
Lawn, B.R., Jakus, K., Gonzales, A.C. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68,* 25–34.
Levitt, S.R. (1973), *J. Mater. Sci. 8,* 793–796.
Li, J.H., Uhlmann, D.R. (1970), *J. Non-Cryst. Solids 3,* 127–147, 205–224.
Livshits, V. Ya. et al. (1982), *Sov. J. Glass Phys. Chem. 8,* 463–468.
Mackenzie, J.D. (1963), *J. Am. Ceram. Soc. 46,* 461–476.
Mackenzie, J.D. (1964), *J. Am. Ceram. Soc. 47,* 76–84.
Makishima, A., Mackenzie, J.D. (1973), *J. Non-Cryst. Solids 12,* 35–45.
Makishima, A., Mackenzie, J.D. (1975), *J. Non-Cryst. Solids 17,* 147–157.
Manns, P., Brückner, R. (1981), *Glastechn. Ber. 54,* 319–331.
Manns, P., Brückner, R. (1983), *Glastechn. Ber. 56,* 155–164.
Manns, P., Brückner, R. (1988), *Glastechn. Ber. 61,* 46–56.
Marsh, D.M. (1964), *Proc. Roy. Soc. A279,* 420–435.
Matusita, K., Yokota, R., Kimijima, T., Ihara, Ch. (1984a), *J. Am. Ceram. Soc. 67,* 261–265.
Matusita, K., Ihara, Ch., Komatsu, T., Yokota, R. (1984b), *J. Am. Ceram. Soc. 67,* 700–704.
Maurer, R.D. (1977), *Appl. Phys. Lett. 30,* 82–84.
McGraw, D.A. (1952), *J. Am. Ceram. Soc. 35,* 22–27.
Michalske, T.A., Freiman, S.W. (1983), *J. Am. Ceram. Soc. 66,* 284–288.
Michels, B.D., Frischat, G.H. (1982), *J. Mater. Sci. 17,* 329–334.
Mills, J.J., Sievert, J.L. (1973), *J. Am. Ceram. Soc. 56,* 501–505.
Mould, R.E., Southwick, R.D. (1959–1961), *J. Am. Ceram. Soc.* (1959) *42,* 542–547, 582–592; (1960) *43,* 160–167; (1961) *44,* 481–491.
Norville, H.S., Minor, J.E. (1985), *Am. Ceram. Soc. Bull. 64,* 1467–1470.
Oel, H.J., Dannheim, H., Helland, G. (1979), *Glastechn. Ber. 52,* 127–130.
Oka, Y., Wahl, J.M., Tomozawa, M. (1981), *J. Am.*

*Ceram. Soc. 64,* 456–460.
Olcott, J. S. (1963), *Science 140,* 1189–1193.
Osaka, A., Takahashi, K., Ariyoshi, K. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 79,* 243–252.
Pähler, G., Brückner, R. (1981), *Glastechn. Ber. 54,* 65–73.
Pähler, G., Brückner, R. (1985a), *Glastechn. Ber. 58,* 33–39.
Pähler, G., Brückner, R. (1985b), *Glastechn. Ber. 58,* 45–51.
Paris, P. S., Sih, G. C. M. (1965), *Stress analysis of cracks,* in: *Fracture Toughness Testing and its Applications.* ASTM Spec. Techn. Publ. No. 381, pp. 30–83.
Pavelchek, E. K., Doremus, R. H. (1974), *J. Mater. Sci. 9,* 1803–1803.
Petzold, A., Wihsmann, F. G., Kamptz, H. (1961), *Glastechn. Ber. 34,* 56–71.
Prewo, K. M., Thompson, E. R. (1981), *Reinforced Glass Matrix Composition.* NASA contract report 165711.
Pye, L. D., Ploetz, L., Manfredo, L. (1974), *J. Non-Cryst. Solids 14,* 310–321.
Rauschenbach, B. (1981), *Silikattechn. 32,* 137–139.
Rauschenbach, B. (1983), *Silikattechn. 34,* 299–302.
Rawson, H. (1953), *Nature 171,* 169.
Rekhson, S. (1986), in: *Glass: Science and Technology:* Uhlmann, D. R., Kreidl, N. J. (Eds.). New York: Acad. Press, Vol. 3, pp. 1–118.
Rexer, M. (1939), *Z. Techn. Physik 20,* 4–13.
Richter, R. (1985), in: *Strength in Inorganic Glasses:* Kurkjian, C. R. (Ed.). New York, London: Plenum Publ. Corp., pp. 219–229.
Ritter, J. E., Sherburne, C. L. (1971), *J. Am. Ceram. Soc. 54,* 601–605.
Ritter, J. E., Oates, P. B., Fuller, E. R., Wiederhorn, S. M. (1980), *J. Mater. Sci. 15,* 2275–2295.
Ritter, J. E., Sullivan, J. M., Jakus, K. (1978), *J. Appl. Phys. 49,* 4779–4781.
Sakka, S. et al. (1981), *J. Ceram. Soc. Japan 89,* 577–584.
Sambell, R. A. J., Bowen, D. H., Phillips, D. C. (1972), *J. Mater. Sci. 7,* 676–680.
Sane, A. Y., Cooper, A. R. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70,* 86–89.
Schaeffer, H. A. (1985), in: *Strength of Inorganic Glass:* Kurkjian, C. R. (Ed.). New York, London: Plenum Publ. Corp., pp. 469–483.
Schardin, H. (1950), *Glastechn. Ber. 23,* 325–336.
Schardin, H., Struth, W. (1937), *Z. Techn. Physik 18,* 474–477.
Scherer, G. (1986), *Relaxation in Glass and Composites.* New York, Toronto, Singapore: Wiley.
Scholze, H. (1988), *Glas; Natur, Struktur und Eigenschaften.* Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.
Schreiber, E., Anderson, O. L., Soga, N. (1973), *Elastic Constants and their Measurement.* New York, Düsseldorf, London etc.: McGraw-Hill Book Comp.
Schröder, H., Gliemerodt, G. (1970), *Naturwiss. 57,* 533–541.
Seifert, F. A., Mysen, B. O., Virgo, D. (1983), *Phys. Chem. Glasses 24,* 141–145.
Shaw, R. R., Uhlmann, D. R. (1969), *J. Non-Cryst. Solids 1,* 474–498.
Shaw, R. R., Uhlmann, D. R. (1971), *J. Non-Cryst. Solids 5,* 237–263.
Shelby, J. E., Day, D. E. (1969), *J. Am. Ceram. Soc. 52,* 169–174.
Shelby, J. E., Day, D. E. (1970), *J. Am. Ceram. Soc. 53,* 182–187.
Simmons, J. H., Mohr, R. K., Montrose, C. J. (1982), *J. Appl. Phys. 53,* 4075–4080.
Singh, J. P., Tree, Y., Hasselmann, D. P. H. (1981), *J. Mater. Sci. 16,* 2109–2118.
Spinner, S. (1956), *J. Am. Ceram. Soc. 39,* 113–118.
Stavrinidis, B., Holloway, D. G. (1983), *Phys. Chem. Glasses 24,* 19–25.
Stockhorst, H., Brückner, R. (1982), *J. Non-Cryst. Solids 49,* 471–484.
Stockhorst, H., Brückner, R. (1986), *J. Non-Cryst. Solids 85,* 105–126.
Stong, G. E. (1937), *J. Am. Ceram. Soc. 20,* 16–22.
Stookey, S. D., Olcott, J. S., Garfinkel, H. M., Rothermel, D. L. (1962), in: *Advances in Glass Technology.* New York: Plenum Press, pp. 397–411.
Struck, W., Brünner, W. (1989), *Bautechnik 66,* 351–361.
Takahashi, K., Oska, A., Furuno, R. (1983), *J. Ceram. Soc. Japan 91,* 199–205.
Takata, M., Tomozawa, M., Watson, E. B. (1982), *J. Am. Ceram. Soc. 65,* C156–C157.
Tille, U., Frischat, G. H., Leers, K. J. (1978), *Glastechn. Ber. 51,* 8–16.
Thomas, W. F. (1960), *Phys. Chem. Glasses 1,* 4–18.
Thomas, W. F. (1971), *Glass Technology 12,* 42–44.
Tomandl, G., Schaeffer, H. A. (1977), in: *Non-Crystalline Solids, Fourth Internat. Conf. in Clausthal-Zellerfeld:* Frischat, G. H. (Ed.). Trans. Techn. Publ., pp. 480–485.
Uhlmann, D. R. (1973/74), *J. Non-Cryst. Solids 13,* 89–99.
van Gemert, W. J. Th., van Ass, H. M. J. M., Stevels, J. M. (1974), *J. Non-Cryst. Solids 16,* 281–293.
Varner, J. R., Oel, H. J. (1975), *J. Non-Cryst. Solids 19,* 321–333.
Vogel, W. (1964), *Z. Chemie 4,* 190–192.
Wäsche, R., Brückner, R. (1986a), *Phys. Chem. Glasses 27,* 80–86.
Wäsche, R., Brückner, R. (1986b), *Phys. Chem. Glasses 27,* 87–94.
Wäsche, R., Brückner, R. (1987), *Phys. Chem. Glasses 28,* 139–142.
Weir, Ch. E., Shartsis, L. (1955), *J. Am. Ceram. Soc. 38,* 299–306.
Weiss, H. J. (1987), *Phys. stat. solidi* (a) *99,* 491.
Westbrook, J. H. (1960), *Phys. Chem. Glasses 1,* 32–36.
Wiederhorn, S. M. (1967), *J. Am. Ceram. Soc. 50,* 407–414.
Wiederhorn, S. M. (1969), *J. Am. Ceram. Soc. 52,* 99–105.

Wiederhorn, S. M. (1974), *Subcritical crack growth in ceramics*, in: *Fracture mechanics of ceramics:* Bradt, R. C. et al. (Ed.). New York, London: Plenum Press, Vol. 2, pp. 613–646.
Wiederhorn, S. M. (1974), in: *X. Intern. Congr. Glass, Ceram. Soc. Japan*, Vol. 11, pp. 1–15.
Wiederhorn, S. M. (1975), *J. Non-Cryst. Solids 19*, 169–181.
Wiederhorn, S. M., Bolz, L. H. (1970), *J. Am. Ceram. Soc. 53*, 543–548.
Wiederhorn, S. M., Evans, A. G. (1974), *Int. J. Fracture 10*, 379–392.
Wiederhorn, S. M., Lawn, B. R., Marshall, D. B. (1979), *J. Am. Ceram. Soc. 62*, 66–74.
Wiederhorn, S. M., Johnson, H., Dienes, A. M., Heuer, A. H. (1974), *J. Am. Ceram. Soc. 57*, 336–341.
Wiederhorn, S. M., Townsend, P. R. (1970), *J. Am. Ceram. Soc. 53*, 486–489.
Williams, M. L., Scott, G. E. (1970), *Glass Technology 11*, 76–79.
Winkelmann, A., Schott, O. (1984), *Ann. Physik 51*, 697.
Yamane, M., Mackenzie, J. D. (1974), *J. Non-Cryst. Solids 15*, 153–164.
Zdaniewski, W. A., Rindone, G. E., Day, D. E. (1979), *J. Mater. Sci. 14*, 763–775.
van Zee, A. F., Noritake, H. M. (1958), *J. Am. Ceram. Soc. 41*, 164–175.
Zheleztsov, V. A., Yanbaeva, G. U. (1983), *Sov. J. Glass Phys. Chem. 9*, 323–326.
Zijlstra, A. J., Burggraaf, A. J. (1969), *J. Non-Cryst. Solids 1*, 163–185.

## 一般阅读资料

Bartenev, G. M. (1970), *The Structure and Mechanical Properties of Inorganic Glasses*. Groningen: Wolters-Nordhoff.
Kerkhof, F. (1970), *Bruchvorgänge in Gläsern*. Frankfurt: Deutsche Glastechnische Gesellschnft.
Kurkjian, C. R. (Ed.) (1988), *Strength of Inorganic Glasses – Nato Adv. Workshop, 21–25 March, 1988, Algarve, Portugal*. Paris: North Atlantic Treaty Organization, pp. 643.
Lawn, B. R., Wilshaw, T. R. (1975), *Fracture of Brittle Solids*, 2nd ed.: Lawn, B. R. (1992). Cambridge: Cambridge Univ. Press.
Scholze, H. (1988), *Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften*. Heidelberg: Springer-Verlag.
Tomozawa, M., Doremus, R. H. (Eds.) (1982), *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 22. New York: Academic Press.
Uhlmann, D. R., Kreidl, N. J. (Eds.) (1980), *Glass Science and Technology*, Vol. 5 – *Elasticity and Strength of Glasses*. New York: Academic Press.
Zarzycki, J. (1991), *Glasses and the Vitreous State*. Cambridge: Cambridge Univ. Press.

# 14 玻璃的电学性质

**Malcolm D. Ingram**
Department of Chemistry, University of Aberdeen, Aberdeen, Scotland, U.K.
(尹津龙 译 侯立松 校)

## 目录

## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $a$ | 格位间距 |
| $B$ | 晶格参数 |
| $c$ | 光速 |
| $c$ | 低氧化态分数 |
| $D^*$ | 示踪子扩散系数 |
| $E_A$ | 微观活化能 |
| $E_A^*$ | 表观活化能 |
| $E_{gap}$ | 禁带能量 |
| $e$ | 电荷 |
| $e^-$ | 电子 |
| $F$ | 法拉第常数 |
| $f$ | 频率 |
| $G$ | 弹性模量 |
| $H$ | 焓 |
| $H_R$ | Haven 比 |
| $J$ | 电子转移积分 |
| $j$ | $\sqrt{-1}$ |
| $k$ | 玻尔兹曼常量 |
| $M^*$ | 复合电模数,$(\varepsilon^*)^{-1}$ |
| $M',M''$ | 电模量的实部和虚部 |
| $N$ | 单位体积原子个数 |
| $n(\omega)$ | 频率为$\omega$时的折射率 |
| $R$ | 气体常数 |
| $R_r$ | 去耦合系数 |
| $r$ | 阳离子半径 |
| $T$ | 绝对温度 |
| $T_g$ | 玻璃转变温度 |
| $T_e$ | 平衡温度 |

| | |
|---|---|
| $t$ | 时间 |
| $t_+$ | 阳离子迁移数 |
| $u$ | 电淌度,电迁移率 |
| $W_H$ | 极化子跳跃能量 |
| $W_P$ | 极化子键能 |
| $X_i$ | 电荷分数 |
| $Z^*$ | 复合电阻抗 |
| $Z',Z''$ | 阻抗的实部和虚部 |
| $z$ | 离子电荷(或离子价) |
| | |
| $\alpha$ | 光吸收系数 |
| $\beta$ | KWW 方程参数 |
| $\gamma$ | 共价键参数 |
| $\varepsilon$ | (相对)介电常数 |
| $\varepsilon_0$ | 自由空间介电常数 |
| $\varepsilon^*$ | 复合介电常数 |
| $\varepsilon',\varepsilon''$ | 介电常数的实部和虚部 |
| $\Lambda$ | 光学碱度参数 |
| $\mu$ | 化学势能 |
| $\nu$ | 频率 |
| $\sigma$ | 电导率 |
| $\sigma_{a.c.},\sigma_{d.c.}$ | 交流和直流电导率 |
| $\tau$ | 弛豫时间 |
| $\tau_s,\tau_\sigma$ | 结构弛豫时间和电导率弛豫时间 |
| $\varphi$ | 电场衰减 |
| $\omega$ | 角频率($2\pi f$) |
| | |
| a-Si | 非晶硅 |
| a-Si : H | 氢化非晶硅 |
| DSC | 差示扫描量热法 |
| EXAFS | 扩展的 X 射线吸收精细结构 |
| f. w. h. m. | 半高峰宽 |
| GD | 辉光放电 |
| KWW | Kohlrausch-Williams-Watts |
| SAXS | 小角 X 射线散射 |

·p. 718·

## 14.1 引　言

玻璃的离子导电性已经研究了 100 多年，并且有迹象表明，玻璃(及非晶)态电解质非常有希望在全固态电池和电致变色器件方面获得应用。这些研究开发目前处于早期阶段，大部分工作仍致力于发现新的玻璃体系以及优化这些材料的离子导电性。引人注目的是，离子导电性的主要电学应用仍然是分析化学中用到的玻璃电极。在玻璃电极中，很低的导电性就足够了，表面相互作用占支配地位。与此相比，人们清楚地认识到半导体玻璃的存在只有近 20 年，然而它们已经获得了十分广泛的应用，如静电复印术和袖珍计算器中用的太阳能电池，这些正日益影响着人们的日常生活。

技术发展速度的这种差异，部分是由于固态离子学领域经验越来越丰富的结果，而且表明了在建立可靠的电极-电解质界面和避免不必要的化学、电化学副反应方面所遇到的困难。许多玻璃是很好的离子导体，然而它们或者易受潮，或者对光敏感，这使问题进一步复杂化。相反，广泛应用于微电子领域的材料，如非晶硅(a-Si)，就非常耐用，甚至可以用在建筑方面。

除此之外，近年来，对离子和电子在玻璃及非晶材料中迁移机理的认识，取得了相当大的进展。这里，“玻璃”是指从熔融态急冷得到的块状固体，它们显示出玻璃转变温度 $T_g$，而“非晶”材料还包括溅射或蒸发沉积的薄膜。这样的区分是否有物理意义还有争议。当然，对于所有这些材料来说，无序及热历史的影响导致了许多重要的结果。

关于离子导电性，焦点自然是确定离子迁移与玻璃结构和化学键之间的关系。一些理论方法，例如，弱电解质和离子相互作用理论，更注意其与溶液电化学的相似性。

至于电子导体，争论首先与禁带的存在与否有关。Mott 与其他人的工作结果(见 Mott 和 Davis，1979)使这些问题基本上得到解决。现在已很明确，电性质(尤其是掺杂剂的关键作用)受到电子给予体、接受体的化学平衡以及玻璃结构中缺陷的强烈影响。

事实上，对玻璃化学中的问题现在正越来越倾向于将离子导电性和电子导电性合在一起进行理论讨论。然而，历史上曾将离子导电和电子导电过程作为不同的现象对待。化学家主要研究离子系统，而物理学家则专注于电子体系。

为了阐明各种各样的实验现象，并突出目前展望的一些应用，本章综述了玻璃中离子和电子过程的主要特点。首先涉及的是离子及离子-电子混合导电性(实质上，这属于固态离子学领域)，然后讨论日益重要的非晶硅和其他“四面体”结构半导体。因为硫族化合物玻璃和金属玻璃的重要性质已在本卷第 7 章和第 9 章进行了讨论，所以本章不再涉及。

·p. 719·

## 14.2 离子迁移现象

### 14.2.1 阳离子导体和阴离子导体

100 多年前，Warburg 证实了普通玻璃的电解质性质，通过薄玻璃管壁电解出 $Na^+$ 和

其他碱金属阳离子，他发现此过程符合法拉第定律。近年来，Hughes 和 Isard(1972)采用 Tubandt 法，将一系列玻璃片压在一起，明确地证明了在二元碱硅酸盐玻璃和混合碱玻璃中导电过程的阳离子特性。

由广泛引用的 Warren Biscoe 的碱硅酸盐玻璃结构(图 14-1 简化为两维)，可以直观地理解阳离子的迁移(和相应阴离子的固定不动)。根据这个简化的模型，阳离子位于玻璃结构的"孔洞"(holes)中，"孔洞"的形状基本上是由部分断裂的(或修饰的)硅酸盐网络决定的。因此，玻璃是一类重要的固态电解质，包括快离子导体，如 $\beta$-$Al_2O_3$ 和 $\alpha$-AgI，它们的阳离子迁移数 $t_+=1$。

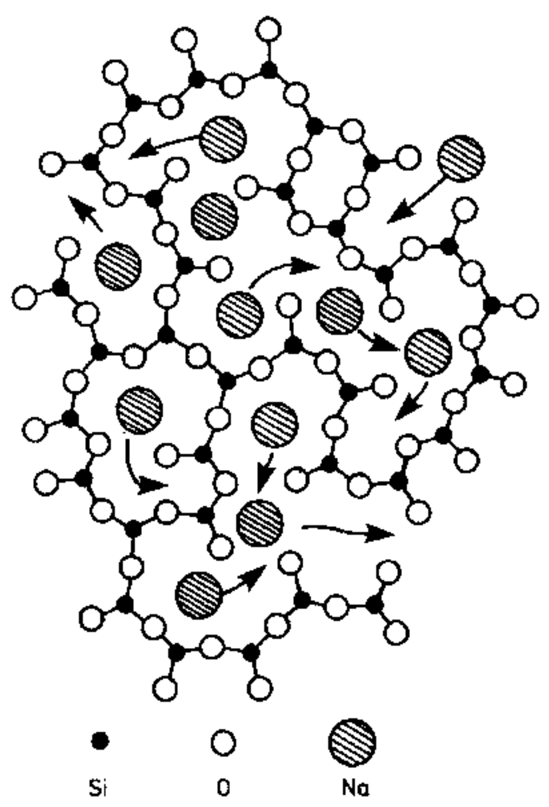



图 14-1 碱硅酸盐玻璃"经典"Warren-Biscoe 结构的二维简图，显示了在阴离子框架中局域的和扩展的阳离子运动的可能性

在许多具有不同化学配化的硼酸盐、磷酸盐和硅酸盐玻璃中，这种单极导电的形式非常普遍。然而，在特定的情况下，$O^{2-}$ 也会发生迁移。以 Pb 为阳极电解时，可观察到在钠硼酸盐玻璃上形成了 PbO 层。很明显，是 $O^{2-}$ 从玻璃中迁移出来，而不是 $Pb^{2+}$ 离子进入玻璃。对此现象，Baucke 和 Duffy(1983)用结构-开关机理(structureswitching mechanism)进行了解释，他们认为这与硼原子具有 3 配位和 4 配位的能力有关。

· p. 720 ·

现在只发现氟化物玻璃具有可探测的阴离子导电性(见第 5 章)。典型的导电率，如 $62ZrF_4$-$30BaF_2$-$8LaF_3$ 玻璃(Ravaine 等，1983)是 $3\times10^{-6}$s · $cm^{-1}$(300℃)。这与 $20Na_2O$-$80SiO_2$ 玻璃中阳离子的电导率非常相近。如上所述，阴-阳离子混合导电性在玻璃中很少见。然而近来，Kulkarni 和 Angell(1988)报道了从阴离子到阳离子的"流动-离子交换"(mobile-ion crossover)现象，在 LiF-$PbF_2$-$Al(PO_3)_3$ 体系中，LiF 被 $PbF_2$ 所取代。

本章以下将主要讨论阳离子导体玻璃。这反映了人们对这些体系有更大的兴趣。然而另一方面，由阴离子导电的氟化物玻璃的电性质并无例外之处。

### 14.2.2 阻抗分析与电导率测量

测量玻璃电导率最常用的方法(Grant 等，1978；Tuller 等，1980)是采用金或铝隔直流电极，及一个变频导纳电桥(典型的频率范围是 $10^0$—$10^6$Hz)或一个等效的频率响应分析仪测定复合阻抗图形。图 14-2(a)是一个电导池的最简单的等效电路。这里，并联 RC 单元代表玻璃，而一系列的电容代表双电层(以及由此产生的空间电荷效应)。玻璃的电阻 $R$ 值可以从 $Z'$ 轴的截距直接得到。这种"理想"的电解质行为如图 14-2(b)所示。通常，"实际"行为仅仅接近这种"理想"行为；半圆弧常常稍微有些扁平，电极"棒"的角度亦有一些

偏离垂直方向。有关这种非理想或耗散行为的原因,将在后面作更多的讨论。

一般认为以这种方式测得的电导率是直流量,并且假定用电化学可逆电极(即对离子是非隔直流电极)在"真正"直流的情况下可得到相同的量值。对这个假定的支持在某些情况下来自于直接的实验,以及很常见的与频率无关的导纳区(电导率平台,见图 14-7)。

· p. 721 ·

虽然将 Au 电极蒸发到玻璃上比制备和操作液态钠电极肯定要方便得多,但是如果隔直流电极和固定频率测量法一起使用的话,就必须特别小心。由于玻璃电阻和测量频率的不同,实际记录的电阻可能非常明显地偏离图 14-2(b)中预期的在 $Z'$ 轴上的截距。如果 $R$ 值小(例如离导电性的玻璃),那么就不得不采用高频率(甚至高达 1MHz)以避免移动到电极棒上;如果 $R$ 值大(例如传统的硅酸盐玻璃,在 100℃左右),那么就应采用低频(比如<1kHz)以避免移动到电极半圆上。这两种情况会分别导致测得的电导率偏低或偏高。通常,玻璃的离子电导率与温度有关(见下一节),所以只有在有限的温度范围内,固定频率测量样品的方法才是有用的。

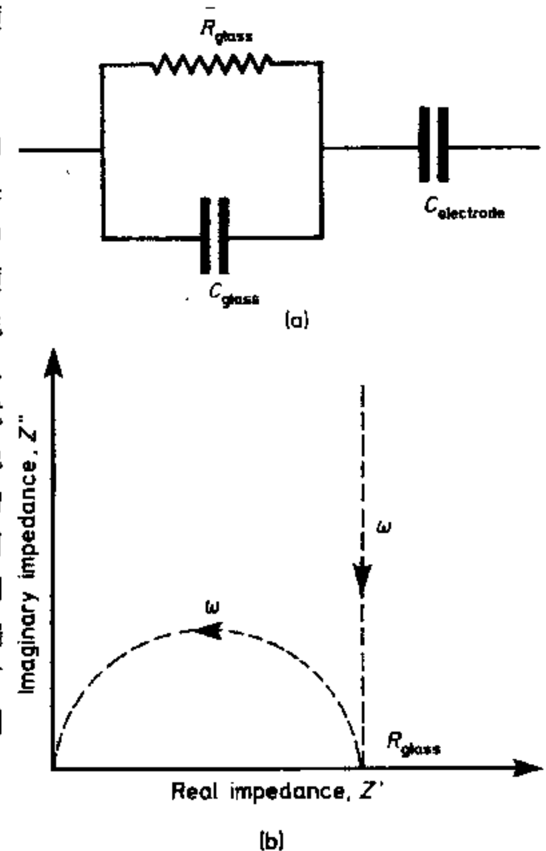



图 14-2 (a)采用隔直流电极测量固态(玻璃)电解质阻抗的简单等效电路;(b)这种"理想"状态的复合阻抗曲线

### 14.2.3 典型的玻璃态电解质

引自 Ingram(1987)的图 14-3 显示了两种相当不同的阳离子导体的 Arrhenius 曲线($\log\sigma$-$1/T$)。为便于比较,将典型熔盐 $KNO_3$ 的相关性质也画在图中。

三硅酸钠玻璃($Na_2O \cdot 3SiO_2$)的电导率数据有一些典型的特点。在温度高于 $T_g$ 时,Arrhennius 曲线是弯曲的(特征的"自由体积"效应)。在温度低于 $T_g$ 时,根据 Arrhenius 公式得到了一条直线:

$$\sigma(\text{或 }\sigma_T) = \sigma_0 \exp(-E_A^*/RT) \tag{14-1}$$

上式中,$E_A^*$ 为表现电导率活化能。

这种玻璃的 $E_A^*$ 大约为 $65\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。尽管在 $T_g$ 时电导率很可观($>10^{-3}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$),但此活化能已足够高,保证在降到室温时,电导率 $\sigma$ 低于 $10^{-9}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$。高于 300℃时,硅

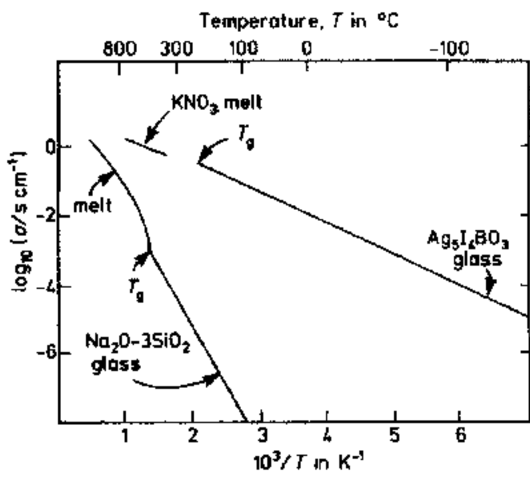



图 14-3 Arrhenius 曲线,显示了"典型"玻璃-熔体组合系统的离子导电对温度的依赖性(Ingram,1997)

酸盐玻璃可以被看作电解质,但在25℃时,其行为更像绝缘体(或电介质)。

$Ag_5I_4BO_3$ 玻璃是近来发现的一类优化(或快离子导电)玻璃的一个例子,AgI 是其主要成分。在 $T_g$ 温度下,其电导率非常高(约 $5\times10^{-1}$S·cm$^{-1}$),但这种玻璃与三硅酸钠玻璃($Na_2O\cdot3SiO_2$)不同的是其活化能较低(约 20kJ·mol$^{-1}$)。随着温度的降低,这种玻璃的电导率减小很慢;降到-100℃时,电导率仍大于 $10^{-4}$S·cm$^{-1}$。

· p. 722 ·

图 14-3 所示的 Arrhenius 曲线实际上是熔融硝酸钾曲线的直接延长部分,并一直延伸到室温以下。"类液体"的离子迁移(使人想起 $\alpha$-AgI 晶体中的 $Ag^+$离子)以某种方式被限制在刚性的玻璃基质之内。从"玻璃态离子学"的角度看这是如何发生的呢?很明显,这是一个非常重要的问题,在 14.3 节将做进一步的讨论。

### 14.2.4 电导率的系统变化

玻璃电解质的重要特点是许多"二元"体系的电导率可以在很宽的范围内发生变化。图 14-4 中,300℃时钠硼酸盐玻璃的数据很清楚地说明了这个现象。网络修饰体(主要是 $Na_2O$,还有 $Na_2SO_4$,"$Na_2Cl_2$"等)的浓度为 10mol%—50mol%。在这个组成范围内,电导率增大了 7 个数量级。这明显与 $Na^+$离子浓度的增长不成比例。

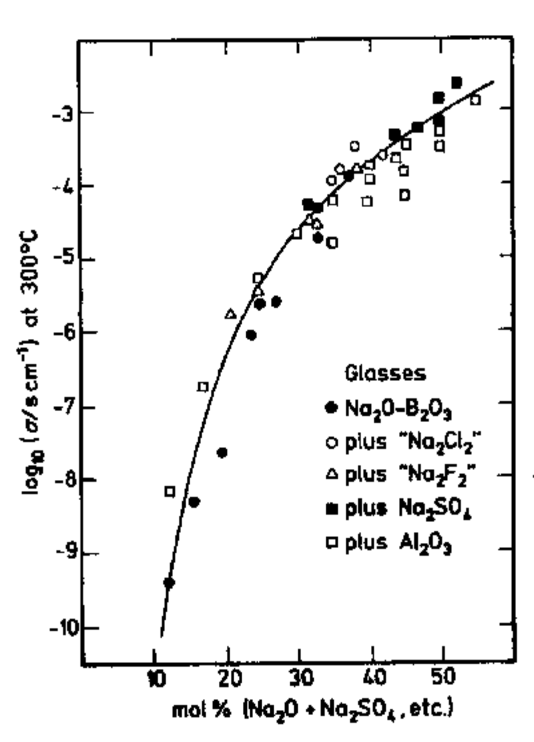



图 14-4 钠硼酸盐玻璃中,离子电导率与组成的关系曲线。通过添加各种修饰剂拓宽了形成玻璃的范围(Hunter 和 Ingram,1984)

这种效应对所有的玻璃体系($M_2O$-$SiO_2$,$P_2O_5$ 等)都一样,参见 Martin 和 Angell(1986)和 Pradel 等(1989)。通常,随着离子化组分(也就是网络修饰体)摩尔分数的增加,电导率的对数会平稳增加。只有在修饰体浓度很高及某些体系中,电导率才会达到极大值。

等温电导率的上升非常普遍地对应于活化能的降低。对许多实际目的来说,仅需知道大部分氧化物玻璃的 $E_A^*$ 在 50—100kJ·mol$^{-1}$之间以及此范围内的特定玻璃组成。Hunter 和 Ingram(1984)发现,在 $Na^+$离子玻璃中,$E_A^*$ 随着计算而得的光学碱度参数 $\Lambda$ 的增大而持续减小(图 14-5)。使用经验性的"通用曲线"有可能直接从化学计量比预测出 $E_A^*$ 的值,因为 $\Lambda=X_1\Lambda_1+X_2\Lambda_2\cdots$这里,$X_1$,$X_2\cdots$是不同氧化物组分($Na_2O$,$SiO_2\cdots$)的电荷分数,$\Lambda_1$,$\Lambda_2\cdots$是光学碱度值。$E_A^*$ 与 $\Lambda$ 的这种关系,解释了电导率随 $Na_2O$ 浓度的增长和相对于磷酸盐玻璃来说硅酸盐玻璃所具有的较高的电导率。

· p. 723 ·

14.2.3 节已经说明含有 AgI 的玻璃是很出色的离子导体。实际上,有整整一大类这

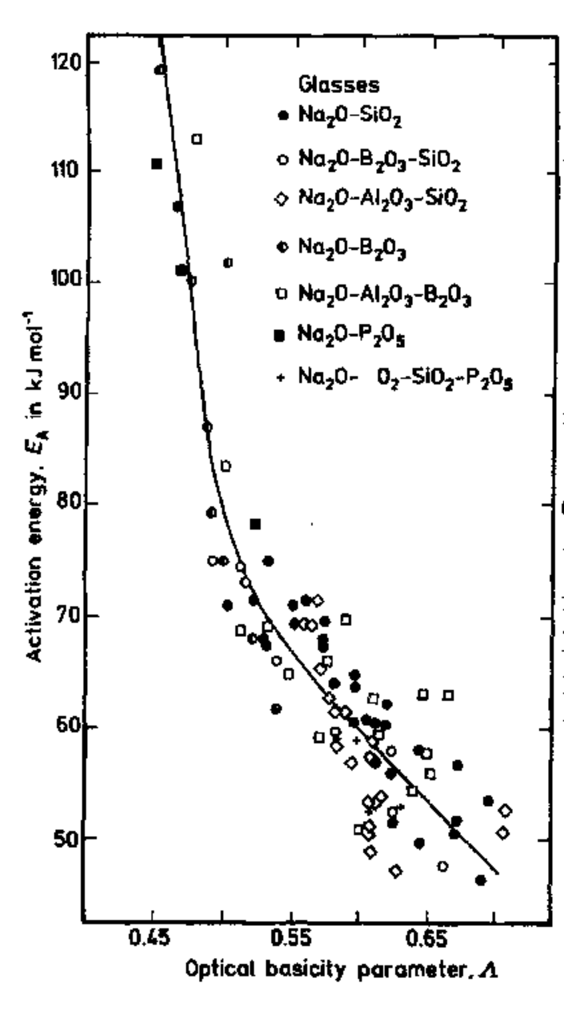



图 14-5 一系列 $Na^+$ 离子导电玻璃的直流电导率表观活化能($E_A$)随着计算的光学碱度参数的变化(Hunter 和 Ingram,1984)

样的玻璃(见 Martin 和 Schiraldi,1985)。AgI 可以与玻璃形成体如 $AgBO_2$ 和 $AgPO_3$ 相混合,或者与非玻璃形成体如 $Ag_2MoO_4$ 和 $Ag_3AsO_4$ 相混合。在所有这些体系中,电导率随着 AgI 浓度的升高而升高。例如,随着 AgI 浓度从 0 升到 50mol%,AgI-$AgPO_3$ 玻璃的电导率平稳地从 $3\times10^{-7}$升高到 $7\times10^{-3}S\cdot cm^{-1}$。

近年来,研究者们一直在尽力寻找具有类似于 AgI 的导电性增强效应的其它盐类(掺杂剂)。具有这种效应的其它例子包括含 CuI 的玻璃(Minami 和 Machida,1989)和所谓的"Bordeaux"玻璃。典型的 Bordeaux 玻璃是 LiCl 掺杂的 $Li_3BO_3$(Levasseur 等,1979;Button 等,1981)。Bordeaux 玻璃中的 LiCl 不但拓宽了玻璃中锂总浓度的范围,而且提高了 $Li^+$离子的淌度。

### 14.2.5 混合碱效应

14.2.4 节中的一些观点说明,离子电导率与玻璃化学计量之间有直接的联系,电导率的变化与玻璃中的某些特定的化学成分有关(见 Mueller 等,1987)。玻璃中不同碱的混合导致了电导率具有一个明显的极小值,如图 14-6 所示。虽然许多物理性质(如图中所示的摩尔体积)确实表现出所预期的加和关系,但是混合锂-钾硅酸盐玻璃的电导率比锂或钾硅酸盐玻璃都要低 4 个数量级左右。

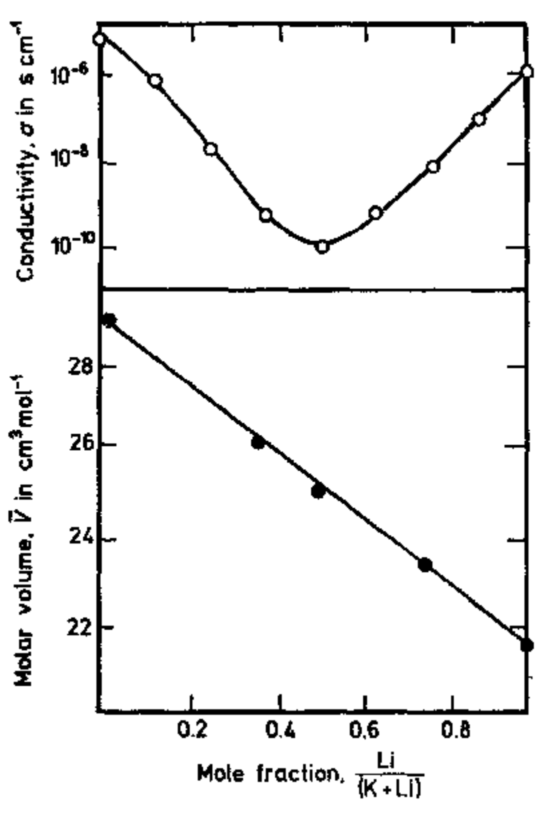



图 14-6 150℃时($Li_2O/K_2O$):$2SiO_2$ 玻璃的混合碱效应。注意摩尔体积的线性变化

这种效应"普遍"存在于所有的离子导电玻璃中,尽管电子导体中没有明显的类似现

象。这很有可能是由于不同阳离子的大小差别及不同的配位需要引起的失配效应。EXS-FS 实验(Greaves,1989)清楚地表明每种类型的碱离子都修饰网络结构以适应它自己的需要。相较于 $K^+$离子,$Li^+$离子需要较小的格位。因此,含有 $Li^+$和 $K^+$(或其它差异较大的离子组成的离子对)的玻璃不会发生快速的“格位交换”反应,因为这样一种交换将引起原 $Li^+$离子格位的扩张和原 $K^+$离子格位的收缩。

• p.724 •

毫无疑问,混合碱效应具有重要的实际意义。例如,可指导制备具有高电阻和良好化学稳定性的玻璃。然而主要的是,对混合碱效应的阐释为严格考验所有玻璃态离子导电理论提供了一种方法(Tomandl 和 Schaeffer,1985)。

### 14.2.6 电导率谱

离子导体的耗散性质,导致出现了扁平半圆和其它非理想阻抗行为,可参见 14.2.2 节。这些效应广泛存在,是离子跳跃过程的一个自然结果。考察图 14-7(Angell,1989)中 $3AgI \cdot 2(Ag_2O \cdot 2B_2O_3)$导体的数据,就可以得出上面的结论。

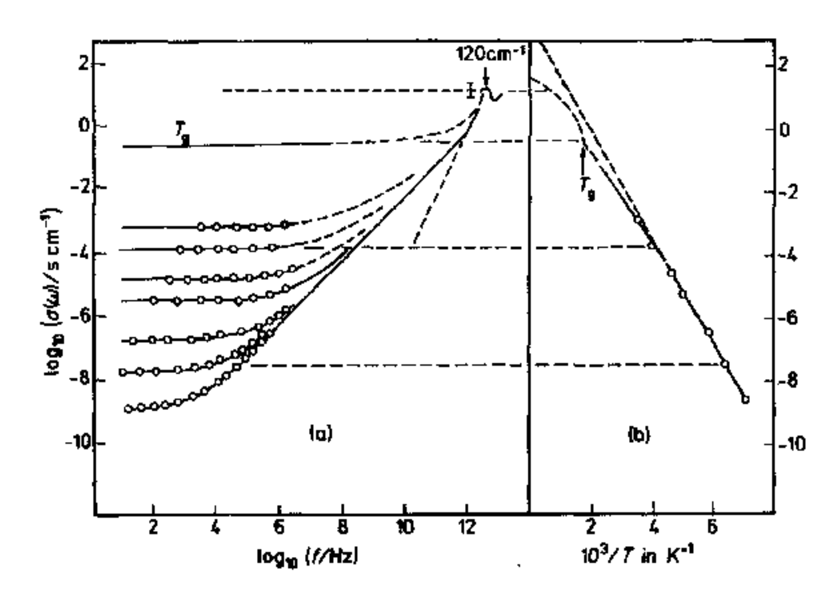



图 14-7 (a)银碘硼酸盐玻璃($3AgI \cdot 2Ag_2O \cdot 2B_2O_3$)在一定温度范围内的电导率谱;(b)相应的 Arrhenius 曲线,说明从远红外吸收获得的极限高频电导率对应于液态中的极限高温电导率

图 14-7 通常称为电导率谱,是电导率对频率的对数曲线。它具有特征的“直流”平台,直接对应于复合阻抗曲线图 14-2(b)中的相应截距($R$)。显然,

$$\sigma(\text{plateau}) = \sigma_{d.c.} = (l/A)/R \qquad (14\text{-}2)$$

另一个突出的特点是“交流”电导率的稳定升高,当 $n$ 趋向于整数 1 时,特别是在较高的频率下,大致符合幂函数关系:

$$\sigma_{a.c.} = B\omega^n \qquad (14\text{-}3)$$

电导率连续增长,一直延伸到远红外区域(阳离子在它们的晶格位置振动引起的吸收带区域)。将远红外光谱的数据包括在内,就有可能通过下式把光谱吸收系数 $\alpha$ 转换成电导率:

$$\sigma = c \cdot n(\omega) \cdot \varepsilon_0 \cdot \alpha \qquad (14\text{-}4)$$

上式中，$c$ 和 $\epsilon_0$ 是它们通常所代表的含义，$n(\omega)$是与频率有关的折射率(约 2.0)，$\alpha$ 是测得的吸收系数(单位为 $Neper \cdot cm^{-1}$)。

直流电导率与温度有关，将直流电导率从图 14-7(a)转换成图 14-7(b)的 Arrhenius 曲线，可以更清楚地看到这一点。比较这两个图可以看出，远红外电导率是熔融玻璃体系中直流电导率的有效最大值。这个值大约为 $10s \cdot cm^{-1}$，或者对应于 $Ag^+$离子在自己位置的振动，或者对应于 $Ag^+$离子在较高温度下(充分激活)的扩散。

• p. 725 •

现在回到有关耗散性质或幂函数关系区域的讨论。与其将电导率看作从直流平台的值(相当低)"向上升"，不如将其看作是从最大值(红外区域)的"回落"更有意义一些。随着温度的降低，活化能的影响使作振动运动的 $Ag^+$离子必须间隔较长的时间才能积聚足够的能量以完成一次跳跃。因此，引起离子迁移的这些过程逐渐移向较低的频率。电导率谱的倾斜区域就成了这个间隔过程的直接反映。倾斜区域越长，离子扩散越缓慢，直流电导率也就越低。

到目前为止所研究的玻璃体系，均有类似于图 14-7 中的电导率谱。在整个波谱范围内，从音频、射频、微波一直到红外，已经有了三硅酸钠玻璃的大量数据(Wong 和 Angell，1976；Burns 等，1989)。这些数据中的一部分在下面讨论电导率的弛豫时要用到。

### 14.2.7 电弛豫和去耦合系数

对图 14-7(a)电导率谱的进一步考察可以发现，幂函数关系区域(注意图中的箭头)的低频极限对应于某种跳跃速率(Almond，1989)或电导率弛豫时间 $\tau_\sigma$ 的倒数。后一种观点突出了 70 年代早期 Macedo 和 Moynihan 开创的电模量光谱学(electrical modulus spectroscopy)的应用。将复合电模数 $M^*$ 定义为复合介电常数的倒数(Macedo 等，1972)，可以从通常的介电常数或阻抗数据通过下式计算出来：

$$M^* = (\epsilon^*)^{-1} = j\omega \qquad (14\text{-}5)$$

• p. 726 •

典型的三硅酸钠玻璃的损耗模量谱(loss modulus spectra)($M''$—$\log f$ 曲线，Burns 等，1989)如图 14-8 所示。谱峰较宽(半高峰宽 f. w. h. m. ≈2.3decades)，并且随着温度的升高逐渐向较离的频率移动。活化能$d(\ln f_{max})/d(1/T) \approx 65kJ \cdot mol^{-1}$，与测得的直流电导 $E_A^*$ 值非常相近。这表明是一个涉及离子迁移的过程以及由此引起的玻璃态材料中的电场弛豫。电导率弛豫时间定义为峰值(角)频率的倒数$(2\pi f_{max})^{-1}$。它或者可以直接测量出来，或者利用已知的直流电导率通过式 $\tau_\sigma=$

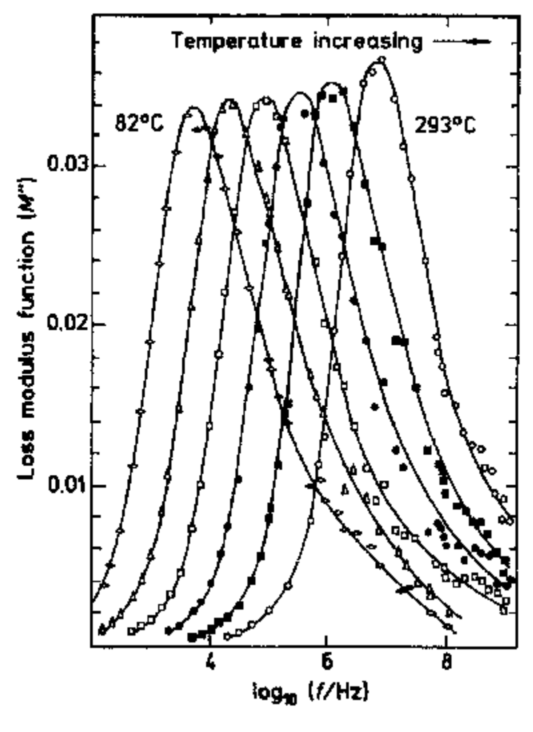



图 14-8 在不同温度下，$Na_2O \cdot 3SiO_2$ 玻璃的电损耗模量谱($M''$-$\log f$)

$\varepsilon_0\varepsilon(\sigma)^{-1}$计算出来(Howell 等,1974)。

从这些模数谱得出的几点结论具有非常普遍的意义。首先,损耗谱的峰比建立在图 14-2(a)等效电路上得到的"Debye"峰(半高峰宽 f. w. h. m. =1.14decades)宽得多。这样一种耗散行为可以形式上归因于电导率弛豫时间的分布,还可以通过一系列对图 14-2(a)等效电路中并联 RC 单元的串联列阵而模拟出来。然而,从目前的观点来看,从离子运动的局域性转变到远程性出发来寻求一种解释[已经联系图 14-7(a)进行了讨论],并将电模量谱的宽度看作导电机制固有复杂性的一个量度,则更为有用。

表达这种复杂性的一个方式是采用 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 方程 (Moynihan 等,1973;Howell 等,1974)。玻璃中电场 $\varphi$ 的衰减服从伸展的指数关系:

$$\varphi(t) = \varphi_0\exp[(-\tau/\tau_p)^\beta] \tag{14-6}$$

式中 $\tau_p$ 是特征弛豫时间,$0<\beta<1$。对于简单的指数弛豫,$\beta$ 等于 1,这对应于电模量谱中简单的 Debye 峰。Moynihan 已经制作了一个可以在很宽的"归一化"(normalized)频率范围内计算 $M'$ 和 $M''$ 值的表格,这大大方便了将模量谱拟合于 KWW 方程,也方便了从实验数据确定 $\beta$ 值。在许多玻璃中,$\beta\approx0.5$,甚至不同玻璃的化学组成和实际电导率差别很大时也是这样。有证据表明,在可迁移离子浓度较低(例如低碱硅酸盐玻璃)或活化能较高的玻璃当中,$\beta$ 值较高。另外,$\beta$ 值随着温度的升高而升高,也许使人感到惊讶。

· p. 727 ·

Ngai 等(1984)表明,$\beta$ 参数可用于从测得的活化能 $E_A^*$ 使用下式计算出真正的微观活化能 $E_A$,

$$E_A = \beta E_A^* \tag{14-7}$$

$E_A$ 仅涉及单个离子过程,而测得的"直流"活化能却包括了各种额外的因离子在导体内流动引起的相互作用和协合效应。微观弛豫时间实际上远远短于测得的弛豫时间,$(2\pi f_{max})^{-1}$。在此概念内,没有必要假设一个弛豫时间的分布以解释模量谱的宽度,此宽度仅仅是各迁移离子之间相互作用的一个反映。

实验上,这些电模量峰在频率上相当紧密地对应于机械损耗谱(Angell,1989;另见 11.3.1.2 节)上看到的 $\beta$-弛豫(超声吸收峰或内摩擦峰)。所以,相对于由玻璃转变温度 $T_g$ 表现出来的 $\alpha$-弛豫来说,它们出现于更高的频率(或更低的温度)。Angell(1983)通过定义去耦合系数 $R_\tau$ 突显了这种区别。$R_\tau=\tau_s/\tau_\sigma$,是在 $T_g$ 温度下结构(机械)弛豫时间与电弛豫时间之比。

温度为 $T_g$ 时,由普通的差示扫描量热实验(DSC)测得的 $\tau_s\approx200$s,$\tau_\sigma$ 的值则可近似取为 $10^{-12}(\sigma)^{-1}$s。典型的三硅酸钠玻璃的电导率在 $T_g$ 时为 $5\times10^{-3}$S·cm$^{-1}$,于是可以得到的 $R_\tau$ 值为 $200\times10^{12}\times5\times10^{-3}=10^{12}$。

因此,玻璃中阳离子的运动被从正常的结构弛豫过程强烈地去耦合,特别是像 $Ag_5I_4BO_3$ 这些快-离子导体玻璃更是如此。如图 14-3 所示,移动的 $Ag^+$ 离子在低于 $T_g$ 温度时似乎从引起玻璃化的结构"纠缠"(entanglements)中完全逃逸出来。

在这方面,玻璃导体与高聚物电解质有着非常显著的区别,高聚物的离子淌度是一种熔体性质,其离子的迁移强烈地伴随着高分子链的片段运动(McLin 和 Angell,1988;见第 11 章)。正是这个原因,高聚物电解质(与无机玻璃不同)只有在远远高于它们的玻璃转变温度时才能获得电化学方面的应用。

## 14.3 离子迁移机理

### 14.3.1 基本理论

Arrhenius 方程[见 14.2.3 节式(14-1)]概括了大部分玻璃离子(直流)电导率的主要影响因素。重要的参数有指前因子($\sigma_0$)和活化能($E_A^*$)。因此,期望有一个完全的离子电导率理论,可以对任何已知的玻璃给出这些参数,并且在分子水平上解释某些趋势和变化。

• p. 728 •

一般将注意力集中在活化能的变化上。这部分地由于当活化能减小时,电导率几乎总是升高,这使指前因子的任何变化都显得不那么重要。还有,高于 $T_g$ 时熔体行为一般是非 Arrhenius 的(见图 14-3 和 14-7),所以玻璃的 $\sigma_0$ 值和玻璃熔体系统的高温极限电导率不相吻合。实际应用上,精确测定 $T_g$,$\sigma(T_g)$和 $E_A^*$ 的实验值并进行相应的理论处理,似更重要也更有意义。

大部分离子迁移理论的出发点都涉及到了热激活的跳跃过程,在此基础上发展了各种各样的观点。然而,它们在如何最好地处理实验现象的广泛普遍性方面达到一致实在太慢。一些理论强调与通常电解质行为的相似性,而另一些理论则强调玻璃结构的特殊性。

### 14.3.2 弱电解质理论

根据 Ravaine 和 Souquet(1977)的理论,在钠硅酸盐玻璃(或类似材料)中存在着离解平衡,可写为

$$Na_2O \rightleftharpoons Na^+ + ONa^- \tag{14-8}$$

$Na^+$是自由阳离子,$ONa^-$代表 $Na^+$阳离子牢固地(至少是暂时的)与阴离子骨架相连。

经典热力学中,

$$\mu = \mu^0_{Na_2O} + RT\ln a_{Na_2O} \tag{14-9}$$

如果离解常数比较小,那么自由离子的浓度也就比较小,上式则可以更加明确地写成:

$$\mu = \mu^0_{Na_2O} + RT\ln[Na^+]^2 \tag{14-10}$$

此处,活度系数被忽略了,并且假设电荷已中和。

我们知道,

$$\sigma = N \cdot z \cdot e \cdot u \tag{14-11}$$

$N$,$z$ 和 $u$ 分别代表电荷载体的数目、价态和淌度。对于一系列碱硅酸盐玻璃或者类似的玻璃,实验已经证明:

$$\sigma = \text{const} \cdot (a_{Na_2O})^{1/2} \tag{14-12}$$

综合式(14-9)到(14-12),Ravaine 和 Souquet 得出结论,这一系列玻璃电导率的变化由下式决定:

$$\sigma = \text{const} \cdot [Na^+] \tag{14-13}$$

这就是说,作为温度和化学组成的函数的电导率[见图 14-3,14-4],其巨大的变化反映了自由 $Na^+$离子数目的变化而不是淌度的变化。在含 AgI 和混合网络玻璃中有同样的结论(Ingram,1987;Pradel 等,1989)。这个理论的价值首先是在某些动力学量和热力学量

之间建立了牢固的联系，其次它指出了玻璃中"迁移"阳离子和"一般"阳离子的重要区别。

如果能够证明这种区别，就有可能得到一个更精确的导电机理。然而，发展这样一个机理关键在于采用合适的光谱技术去定出迁移离子，以及/或者采用独立的电学方法去测量它们的淌度。

• p. 729 •

目前，淌度为一常数的假设还没有得到证实。利用混合碱效应(Moynihan 和 Lesikar，1981；Ingram 等，1988)测定迁移离子浓度的努力清楚地表明，是可迁移"缺陷"的数目而不是淌度，更接近常数。可是，最近 Denoyelle 等(1990)测量了霍尔效应淌度，它远远大于假设所有离子都在进行迁移而计算出来的值，正如弱电解质理论所预期的那样。

这个理论有吸引力的特点之一是，它将观测的活化能 $E_A^*$ 表达为两项之和($E_c=\Delta H/2$ 和 $E_M$)，这两项分别表示离解焓和迁移能的贡献。这里出现的系数$\frac{1}{2}$来自于质量作用定律，因为一个电解质分子离解成两个离子[式(14-8)]。可以与下一节的 Anderson Stuart 模型做一些有趣的类比。

### 14.3.3 Anderson Stuart 模型

我们知道，根据热力学第一定律通常难以预计出双组分或三组分混合物中热力学活性的变化，因此需用其它方法计算活化能的变化。Anderson Stuart 模型是其中使用最广泛的一个方法。

这个基本模型用于硅酸盐玻璃时，如图 14-9(见 Martin 和 Angell，1986)所示。该模型假设当一个离子跳跃到一个邻近的空位时，必须克服两个能垒。第一，必须克服把它拉回原位的静电键能 $E_B$；第二，必须克服弹性应变能 $E_S$，$E_S$ 与局部结构的扩张以及离子迁移"通道"的打开有关。

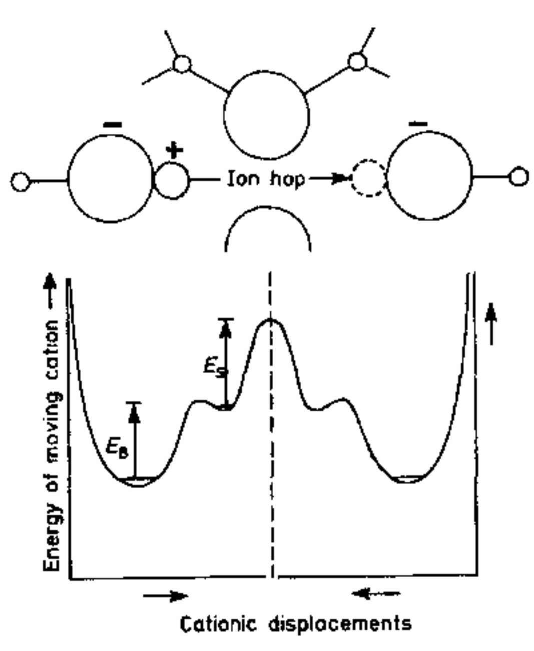



图 14-9 玻璃中离子跳跃过程的 Anderson-Stuart 模型简图。图中有一个克服静电键能 $E_B$ 后的离子可以停留的浅能量阱

在进行了各种近似之后，对价数为 $z$ 的离子有

$$E_A=\frac{B\ z\ z_0 e^2}{\gamma\cdot(r+r_0)}+4\pi G\ r_D\cdot(r-r_D)^2 \tag{14-14}$$

$z_0$ 和 $r_0$ 分别是非桥氧原子(或其他阴离子)的价数和半径，$B$ 是与相邻格位之间的距离有关的晶格参数，$r$ 为阳离子半径，$r_D$ 是玻璃中正常(非扩张)通道的半径，$G$ 是弹性模数，$\gamma$ 为"共价键参数"。$G$ 值可以在文献中查到，$r_D$ 可以根据惰性气体的扩散常数计算出来。

• p. 730 •

一般地，确定 $B$ 和 $\gamma$ 参数的过程有随意性，所以这也不是一个真正的定量理论。这个

理论的另一个缺点是参数"太多"。因此,伴随组成改变的电导率的巨大增长(例如钠硼酸盐或钠硅酸盐玻璃)可以从多方面进行解释。仔细研究式(14-14),可以发现活化能的降低可能与 $Na_2O$ 浓度的升高有关,或者由于(i)因阳离子格位间的距离靠得更近,而引起的晶格参数 $B$ 的减小;(ii)因氧化物离子碱度(极化率)的升高,引起的共价键参数 $\gamma$ 的升高(见图 14-5);或者由于(iii)因网络断裂和非桥氧原子数目的增加而引起的 $G$ 值和 $r_D$ 值的减小。

发生"异常"时,例如钠铝硅酸盐玻璃的活化能相当低,可以方便地用其它参数进行解释。比如氧化物离子的半径,或含有铝四面体的玻璃中其他阴离子集团的半径 $r_0$。但因缺乏独立的结构信息,这些解释中没有一个是令人完全信服的。

然而,在实验研究人员确定有可能显示出最好的高子电导率的玻璃组成时,式(14-14)却可以提供有用的指导。因为目标是减少静电键能和静电应变能对 $E_A$ 的贡献,所以如果氧离子被一个尺寸更大的、极化率更高的阴离子取代,那将非常有利。这样一种取代往往将使 $\gamma$ 和 $r_0$ 达到最大值,相反,却使 $G$ 和$(r-r_D)$达到最小值。这与图 14-3 中含 AgI 玻璃的快离子电导率相一致,并导致了后来 $LiI\text{-}Li_2S\text{-}P_2S_5$ 和 $LiI\text{-}Li_2S\text{-}GeS_2$ 两种玻璃的发现(Malugani 等,1983;Pradel 和 Ribes,1989)。这些玻璃属于目前已知最好的室温 $Li^+$离子导电面体电解质之列。

图 14-9 中对原 Anderson Stuart 模型进行了小小的修正以解释能量曲线的次最小值,此值对应于已离开自已的格位但还没有进入新的稳定位置的离子。这些离子可能对应于弱电解质理论中的自由离子。Martin 和 Angell(1986)认为,Anderson Stuart 模型中的 $E_B$ 和 $E_S$ 实际上对应于 Ravaine Souquet 理论中的 $E_C$ 和 $E_M$。如果这种说法是正确的,那么这两个理论只不过是同一物理模型的不同版本。

Anderson Stuart 理论吸引人的地方是其强调由计算得出活化能。基于这看似简单的理论,很容易发现是否还有其它效应被忽略了。首先,没有讨论无序问题和玻璃态中缺陷或中程有序的存在是否对微观活化能有影响。其次,没有讨论远程离子相互作用和协同效应是否影响活化能。下面将要讨论研究这些因素的方法。

### 14.3.4 通道模型

考虑通道存在可能的必要性对复杂化学体系变得更为明显。在这些体系中一种外加的组分如 AgI 可显著地提高电导率。因此,Minami(1985)假定在这样的玻璃当中存在着由"碘化物离子构成"的导电通道。这个基本模型经扩展和进一步完善以包含 α-AgI 簇团的存在(Tachez 等,1986),它们联合起来形成了渗透通道(Mangion 和 Johari,1987)。

• p. 731 •

另一个方法(Ingram 等,1988,1990;Ingram,1989)建立在玻璃结构的簇团-组织理论上(Hayler 和 Goldstein,1977;Philips,1979;Rao 和 Rao,1982;Goodman,1985)。簇团-组织所描述的玻璃结构当中,相对紧密堆积的区域或是簇集的"伪相"(pseudophases),被更为疏松而无序的连接组织所包围。在接近或稍低于 $T_g$ 时,长程结构已被互锁的簇团所确定,而此时连接组织的固化使簇团处于压缩力之下,同时使组织处于高度伸展状态。

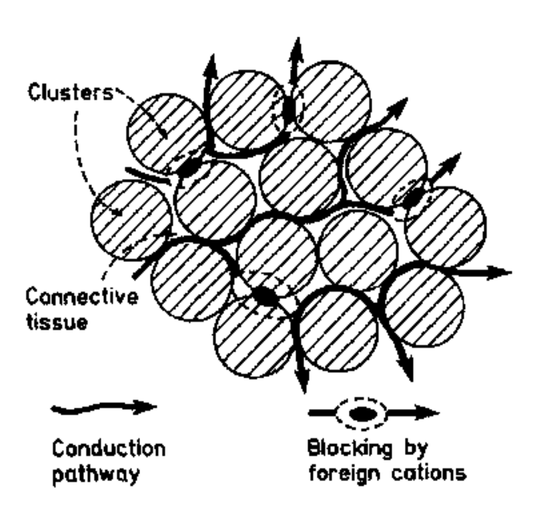


图 14-10 簇团-旁路模型示意图，画出了连接组织中离子迁移的优先通道，较紧密堆积的材料的微畴或“簇团”被连接组织所包围

这个模型的主要特征如图 14-10 所示。主要的一点是，连接组织中离子迁移优先通道的位置。这个模型与玻璃性质的以下几个方面有关：

(1) 伴随混合碱效应出现的电导率的陡降，是由于外来离子阻塞了连接组织中的最佳导电通道。

(2) 主要来自中子散射实验的证据表明(Boerjessen 等，1989；Tachez 等，1989)，含 AgI 玻璃中存在着中程有序，这与硼酸盐或磷酸盐簇团被富含 AgI 的连接组织所包围的情况相一致。在许多类似的体系中(钼酸盐、砷酸盐等)，AgI 稳定玻璃结构的趋势与其形成稳定连接组织的趋势相一致。

(3) 来自振动光谱的证据表明，在碱硼酸盐玻璃中存在两种不同的阳离子环境(Kamitsos 等，1987)，这与簇团及组织相的存在相一致，并提供了它们的相对非晶性信息。

(4) 优先网络通道的存在直接导致了拓扑限制的出现，许多研究者将此与玻璃的耗散行为关联起来(Yamamoto 和 Namikava，1977；Shlesinger 和 Montroll，1984；Palmer 等，1984)。说得简单一些，电荷载体在连接组织的结合处或收缩处的累积会引起延迟，并造成离子跳跃过程中“等待时间分布”的出现。玻璃弛豫过程中的普遍特性[如很宽的模量谱，及接近于常数的 KWW 方程的 $\beta$ 参数(约 0.5)，见 14.2.7 节]可以反映出在不同的玻璃中存在着相似的通道拓扑。

(5) 最后，在所有导电玻璃中观察到的机械损耗峰(见 14.2.7 节)可归因于迁移离子在簇团相与组织相(压力/张力差最大)之间的交换。值得注意的是(Angell，1989)，最强烈的机械弛豫或者存在于混合阳离子玻璃中，由于阳离子尺寸的不同导致应力能被释放；或者存在于含 AgI 玻璃中，簇团和组织之间的化学差异可能得到高度地发展(阳离子交换又涉及到显著的体积弛豫)。

• p. 732 •

显然，这个簇团-组织模型明确标志着已从 Zachariasen(1932)的无规则网络理论转移到了 Porai-Koshits(1985)及其同事的“微晶”或“伪相”概念。在这点上，它显然对玻璃科学其它方面的理论发展很有意义。

我们可以看一看，本模型是否可以把前面的离子电导理论阐述得更清楚一些。在不同压缩和伸张条件下存在的簇团相和组织相，引入了原始 Anderson Stuart 模型中不存在的一个重要的无序因素。如果玻璃中的离子在结构相对疏松的组织相中迁移，将使弹性应变能的贡献达到最小。结果，影响离子迁移最显著的因素将来源于静电，参见 Martin 和 Angell(1986)，Mueller 等(1987)。另一方面，如果压缩应力迫使组织相的化学势能(实际上是化学组成)与玻璃的平均值不同，就有可能出现局部热力学活性的巨大差别。这样，就通过另一种途径变成了弱电解质理论，从面导致离子迁移率间的联系并建立热力学数据。

### 14.3.5 离子相互作用理论

上面提到过通道模型中的拓扑因素如何影响弛豫时间的分布。另一个更普遍的机理涉及远程离子-离子相互作用的类型，这种作用构成了解释稀电解质溶液的标准 Debye Hueckel 理论的基础。

过去，许多研究者试图将这个经典理论延伸到玻璃电解质当中(Ingram，1987；Hyde 等，1987)。但问题在于，对于具体的电解质理论来说离子的浓度通常太高了，难以得到应用。Funke(1988，1990)给出了另一数学处理方法，与 Jonscher 的屏蔽电荷模型(1975)也有些类似。这个思想的实质(为 Debye-Hueckel 理论所固有)就是，任何阳离子都会扰动最接近它的其它迁移离子(此处为阳离子)。通常，与没有初始阳离子的情况相比，有初始阳离子时周围的其它阳离子就少得多(它们已经迁移走了)。这种扰动可以称为"屏蔽电荷"或"离子氛"，当离子在玻璃中迁移时，它一定伴随而生。

然而，如图 14-11 所示，任何阳离子周围的"离子氛"都不会在一个离子在跳跃到了相邻的格位之时马上重建起来。实际上，在跳跃刚刚发生后，周围阳离子的扰动中心仍在原格位，所以，存在着一个使阳离子回到初始位置的净力。

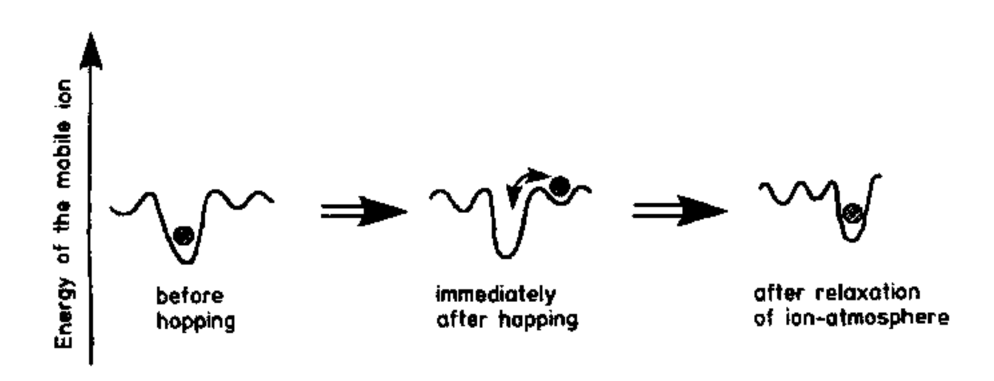



图 14-11 隐含在 Jonscher 和 Funke 幂定律性质理论中的"电荷屏蔽效应"示意图

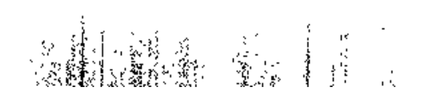
这种"后向相关"效应随着时间逐渐减弱，可以认为它是导致很高的交流电导和电导率耗散的原因。只有在围绕阳离子新格位的离子氛重新形成后，电场弛豫及离子跳跃过程才完成。由于这个原因，直流电导率低于交流电导率，观测的跳跃速率低于微观跳跃速率。离子氛模型与 Nagi 描述玻璃弛豫及耗散行为的表象理论(见 14.2.7 节)完全一致，并且对非指数弛豫过程的机理有了更多的了解。

• p. 733 •

近来，Elliott(1988)的工作重新激起了人们对"扩散触发"离子跳跃过程的兴趣。实际上，直到另一个离子(实际上是一个填隙式缺陷)向它移来时，一个离子才会发生跳跃。这就是说，直到它的离子氛发生适当的改变后一个离子才会发生跳跃。在某种意义上，这个模型与 Funke 模型非常相似(但"起因"与"结果"正好颠倒)；离子迁移被看作是"运动"离子和与之相邻的离子之间高度协调的过程。

目前正在进展的工作(Dieterich 等，1990；Bunde 等，1990)采用了 Monte Carlo 模拟方法。然而，它需要"通道限制"及库仑作用的结合，以使理论与实验电导率耗散之间有很





好的吻合。因此，对离子氛的讨论并不排除对玻璃中无序及通道效应的讨论。

### 14.3.6 离子-相关效应及缺陷模型

玻璃中的离子扩散已研究了多年，既提供了许多有关扩散机理的信息，也支持各种“缺陷”假说，如移动阳离子空位和成对填隙(paired interstitialcies)。通常，这个研究包括对电导率和扩散系数测量值的比较。

Nernst-Einstein 方程一般可写为：

$$D^* = H_R \frac{\sigma kT}{Ne^2} \tag{14-15}$$

$D^*$为示踪子扩散系数，$H_R$ 为电荷相关因子或 Haven 比，$\sigma$，$k$，$N$，$e$ 和 $T$ 具有各自通常的意义。对于稀水溶液来说，由子离子的扩散过程完全不相关，Haven 比正好为 1，即服从 Nernst-Einstein 方程。对于熔融盐，Haven 比通常大于 1，这是由于阴、阳离子之间的强烈耦合导致了“非导电扩散迁移”过程。

• p. 734 •

然而，典型钠硅酸盐玻璃的 Haven 比在 0.44—0.55 之间，偶尔只有在几乎纯 $SiO_2$ 中(此时阳离子之间的距离远到使它们的迁移不相关)$H_R$ 才会接近于 1。对于碱硅酸盐玻璃较低的 $H_R$ 值作出了各种不同的解释：空位和填隙过程的混合、阳离子成簇、分相和优先导电通道(Beier 和 Frischat，1985；Ingram，1987)等。

促进阳离子连续跳跃的任何约束，例如沿着连接组织中的通道(见 14.3.4 节)，将意味着迁移电荷总量远大子由独立示踪阳离子的运动计算出来的数目(作协同跳跃的两个阳离子携带的电荷数是单个示踪原子携带的两倍)，这引起了疑惑。沿着低维通道移动的阳离子向前及向后运动的机会当然都增加了，这就向扩散中引入了额外的相关效应，也导致了 Haven 比的降低。

到此为止，仍然不甚清楚玻璃中离子的扩散和迁移基本上是一个空位过程还是一个填隙过程。Anderson Stuart 理论与 Funke 理论(分别见 14.3.2 节和 14.3.5 节)更倾向于“空位”机理。两个理论均假设基本过程是阳离子跳跃到一个相邻的(相当的)格位上。相反，Elliot 模型(14.3.5 节)一定是一个“填隙”机理，因为跳跃过程是被另一个阳离子的到来所触发的。

一个均匀的玻璃结构有利子填隙机理，因为额外的阳离子可自由地触发离子向所有方向迁移。另一方面，如果阳离子的迁移被限制在预定的通道，那么只有通道(尤其是接合处)没有堵塞或过于拥挤时，才会发生离子的自由流动，这时支持空位机理有利。这种有关基本迁移机理的不确定性强化了本节已作出的结论：对玻璃中离子迁移机理的讨论是与对玻璃结构的全面讨论分不开的。

## 14.4 过渡金属氧化物玻璃

### 14.4.1 极化子跳跃机理

有一类导电玻璃显示出许多与离子导体的相似性。这包括一些双组分玻璃如 $TiO_2$-

$SiO_2$，$V_2O_5$-$P_2O_5$ 和 FeO-$P_2O_5$，它们在熔融态时由于得到或失去氧的化学反应会改变过渡金属离子的氧化态。通常环境气氛下熔化制备的 $V_2O_5$-$P_2O_5$ 体系玻璃含有 $V^{4+}$ 向 $V^{5+}$ 的混合物是一个典型的例子，由于电子从 $V^{4+}$ 向 $V^{5+}$ 转移而使玻璃导电。

这个过程也可以看作是极化子的迁移。“额外”电子(即 $V^{4+}$ 离子的 d-电子)的存在引起局部环境的变形(如键长改变等)。实际上，这个电子及其诱导的变形可以看作伪粒子(pseudoparticle)，只有热激活过程(或声子的协助)才能使之发生迁移。这就是极化跳跃过程(Sayer 和 Mansingh，1987；Levy 和 Souquet，1989)，它有若干特征。

• p. 735 •

从图 14-12 中可看出各种玻璃的电导率表现出不同程度的非线性 Arrhenius 行为。在高电导率玻璃中以及低于室温时，可以更清楚地看到对 Arrhenius 方程的偏离。具体的理论涉及无序效应和“变程跳跃”(variable range hopping)。Sayer 和 Mansingh 以及下面所列的文献中已进行了详细讨论，这里不作详述。

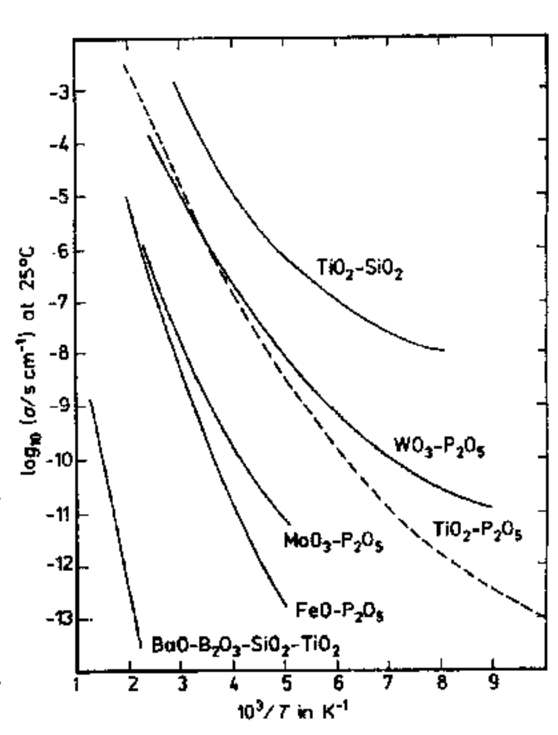



图 14-12　一系列电子导电玻璃的 Arrhenius 曲线，显示了电导率随温度的变化。注意图中电导率较高的玻璃在低温下的非线性

然而，可以得到许多关于玻璃中极化子迁移的有用观点。基本思想是电子总是在相等的能级间转移，声子散射提供了转移所需的能量 $W_H$。$W_H$ 取决于极化子键合能 $W_P$ 和电子转移积分 $J$，$J$ 可看作两个相邻格位的相互作用(键合)能，因此，有效活化能是两项之差：

$$W_H = \frac{1}{2}W_P - J \tag{14-16}$$

有两种极限情况：

(1) $J$ 几乎与 $\frac{1}{2}W_P$ 一样大(系数 $\frac{1}{2}$ 来自于质量作用定律，原因与 14.3.2 节提到的离子离解类似)。因此，$W_H$ 比较小，有利于电子的运动。相邻的格位具有相同能级的时间远长于电子发生转移要花费的时间。这就是所谓的“绝热”跳跃。

(2) $J$ 小，而 $W_H$ 和 $W_P$ 大。相对于晶格运动的时间来说，电子跃迁就需要很长的时间，电子会丧失掉许多从一个格位跳跃到另一个格位的机会，这是“非绝热”跳跃。

通常，玻璃中的无序效应降低了相邻格位的重叠程度，由此减小了重叠积分 $J$，也降低了“绝热”行为的可能性，如图 14-13 所示。图中是一系列玻璃体系的有效高温活化能($W_H$)随过渡金属离子之间距离的变化而变化的情况(Sayer 和 Mansingh，1983)。只有在钒体系中才有可能引入足够的过渡金属离子来增强格位间的相互作用，以触发向“绝热”跳跃过程的转变。

• p. 736 •

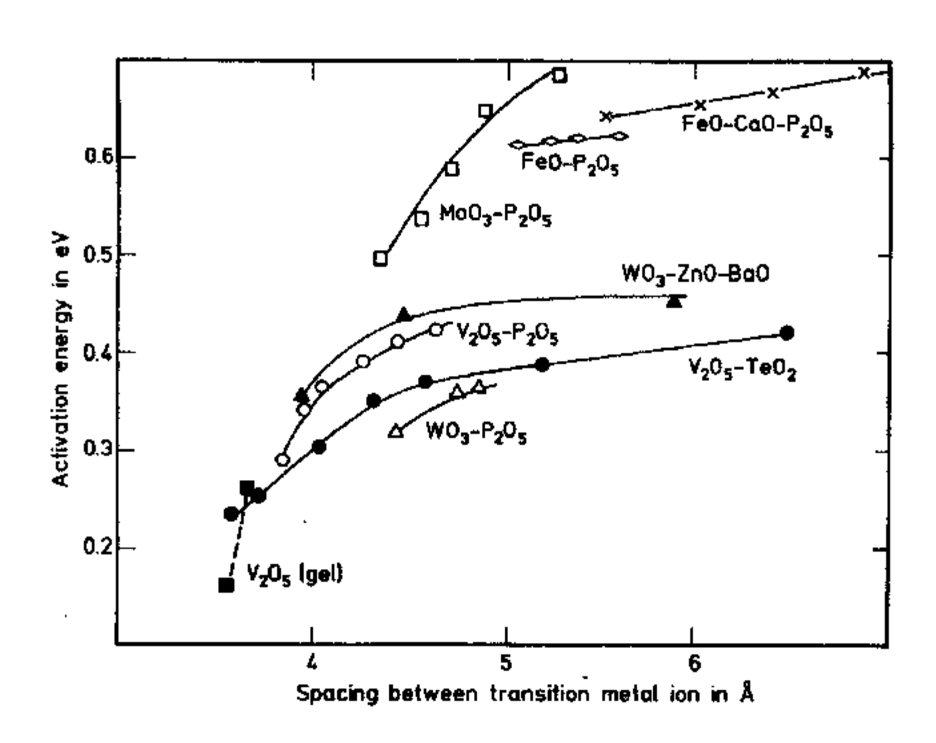



图 14-13 过渡金属离子玻璃中，$E_A$ 的高温值随格位间距离的变化

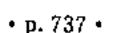
电导率不仅取决于其它过渡金属离子的接近程度，而且与参数 $c$ 有关，$c$ 是较低的氧化态或价态所占的比率。一般，在高温区域有

$$\sigma_{d.c.} = \text{const} \cdot c(1-c) \cdot \exp[-W_H/RT] \tag{14-17}$$

根据此式，两种氧化态的比例为 50 : 50 时电导率最大。但是许多体系偏离了这个预测(Sayer 和 Mansingh,1987)。例如 $V_2O_5$-$P_2O_5$ 玻璃，最大值出现在 $c=0.16$ 的地方，只有 FeO-$P_2O_5$ 及某些钒硼酸盐玻璃的 $c=0.5$ 时，电导率最大。很明显，在这些体系中存在着某种目前仍不甚清楚的化学有序效应。

### 14.4.2 高频率和高电位效应

在电导率与频率有关(见 14.2.6 节和 14.2.7 节)及高电位效应两方面，玻璃中电子和离子的导电过程非常相似。Owen(1977)报道，BaO-$V_2O_5$-$P_2O_5$ 玻璃的介电损耗曲线(亦即交流电导率)与钠硅酸盐玻璃完全一样(图 14-14)。特征损耗谱(实际上是$[\varepsilon''-\sigma_{d.c.}/\omega]$-$\log f$ 曲线上的峰，角频率 $\omega=2\pi f$)在高频时进入"低损耗"区域($\sigma_{a.c.}=B\omega^1$)，并且显示了可能是同样的(复合)跳跃过程。


· p. 737 ·

更引人注目的是，上述电子导体的介电损耗峰伴随着机械损耗，这可以由内摩擦、声

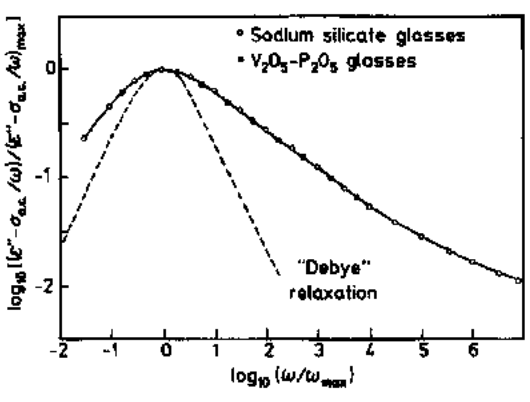



图 14-14 BaO-$V_2O_5$-$P_2O_5$ 玻璃的特征"介电损耗"($\varepsilon''-\sigma_{d.c.}/\omega$-$\log f$)曲线。这条曲线与离子体系(如钠硅酸盐玻璃)的相应行为曲线完全重合

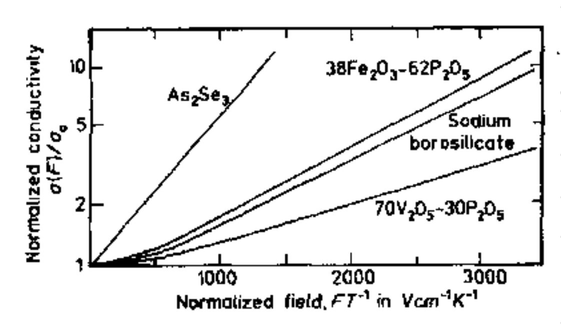



图 14-15　一些离子导电与电子导电玻璃中的高电场(非欧姆)效应。钠硼硅酸盐玻璃电导率的增加与在两种典型"极化子"体系中观察到的这种效应大小相当

波衰减及相关技术观测到。Chomka 等(1978)报道，在 $MgO\text{-}P_2O_5$ 玻璃中加入 $Fe_2O_3$ 出现了机械损耗峰。峰出现的温度随着 $Fe_2O_3$ 浓度的升高而降低，并随着测量频率的升高而升高。机械弛豫和介电弛豫的活化能实际上非常相近。这清楚地表明，电子确实拥有粒子的属性，且在这些玻璃中电子的迁移受着玻璃结构局部弛豫的强烈影响。

施加强电场可以观测到另一种耗散行为。在场强大到 $10^5V\cdot cm^{-1}$时，过渡金属氧化物玻璃仍呈欧姆电性，但场强再大一些电导率就会升高。经过相当的近似后，图 14-15 的数据符合下式：

$$\sigma(F)=\sigma_0\frac{\sinh[eaF/2kT]}{eaF/2kT} \tag{14-18}$$

这里 $\sigma(F)$和 $\sigma_0$ 分别是场强为 $F$ 时及场强为 0 时的电导率，"$a$"为格位间距离，其它符号具有它们通常所代表的意义(Owen，1977)。符合式(14-18)的 $a$ 值在 20—40 Å 之间，大约是过渡金属离子间平均距离的 5 倍。对于离子导电玻璃，为符合式(14-18)也需要很大的跳跃距离(Owen，1977；Ingram 等，1980)。

强场耗散的起因仍然在研究之中(见 Hyde 等，1987)。很明显，一直到"外加"电能($eaF$)与热能不相上下，电导率仍保持欧姆性(硫族化合物玻璃除外：Owen，1977)。过剩的电能可能用于：(1)将位于比平均深度更深的阱中的粒子(或极化子)释放出来；或(2)使离子(或极化子)越过大于平均值的能垒；或(3)克服有可能阻滞跳跃过程的"离子氛"作用(14.3.5 节)。最后一种情况类似于溶液电化学中的 Wien 效应。

• p. 738 •

不论强场机理的详细内容如何，值得注意的是，20—40 Å 的特征距离似乎为平衡离子迁移总力能的需要。从另一方面而看，这个理论明显支持 14.3.4 节所描述的簇团-组织模型，此模型中相关作用的范围超出了玻璃中短程有序的正常距离。

### 14.4.3　高压效应

外部压力对于离子导电和电子导电玻璃的作用有明显的不同。从图 14-16 可看出，压力的和缓增长如何影响 $As_2Se_3$，$25Fe_2O_3\cdot 75P_2O_5$ 和 $20Na_2O\cdot 80B_2O_3$ 玻璃的电导率(Arei 等，1973，1974)。图中样品分别代表(i)半导体导电玻璃(见 14.5 节)；(ii)极化子导电玻璃；(iii)离子导电玻璃。

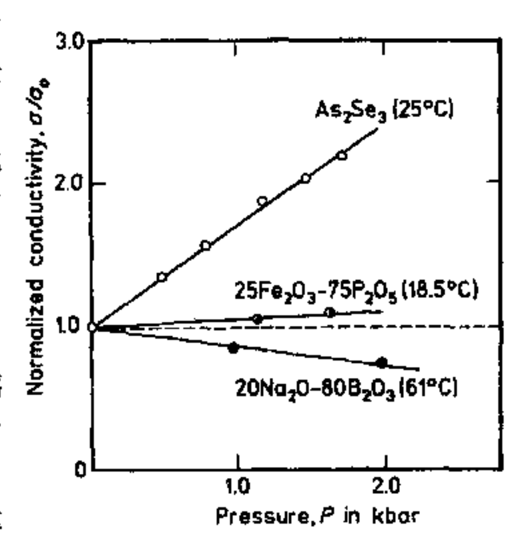



图 14-16　压力对玻璃电子电导率和离子电导率的作用。当导电机理从半导体导电、经极化子跳跃变到简单的离子导电机理时，压力系数由正值变成负值

铁磷酸盐玻璃的行为介于典型的半导体(其电导率随压力大大升高)和典型的电解质(其电导率随压力降低)之间。这可能是由于两种对跳跃能的贡献[式(14-16)]间的"自抵消效应"。虽然,升高压力会减慢极化子的迁移(因为极化子运动的活化空间受到一定限制),但是由于相邻过渡金属离子的电子轨道重叠加大,所以也有一个起抗衡作用的淌度的增加。

### 14.4.4 开关现象

电子导体和离子导体的另一个区别是,失透(析晶)对它们会产生相反的效应。通常,玻璃转变为晶体会引起离子导体电导率下降,但却总是使电子导体的电导率升高。这也许就是在硫族化合物玻璃(Ovshinsky,1968)和过渡金属氧化物玻璃中(Sayer 和 Mansingh,1987)发现开关效应的起因(见 7.6.5 节)。

许多对于开关效应的研究是关于 $V_2O_5$ 基玻璃和 $V_2O_5$ 膜的(Gattev 和 Dimitrev,1981;Nadkarni 和 Shivodar,1983)。高于一定的电压阈值,玻璃就会进入低阻状态,当电流回复到 0 时,玻璃恢复到较高的电阻值(接近于初始值)(Tatsumisago 等,1983)。在此过程以后,在较低的阈值电压就会出现开关效应。

这个过程还不是十分清楚,可能与高电导率通道中晶核的可逆形成-分解过程有关。目前,这些材料在商业器件方面的应用看来不太可能,仍有许多重要的问题值得进一步研究。

· p. 739 ·

### 14.4.5 离子和电子双注入

过渡金属氧化物玻璃的一个主要应用是电化学器件中的固体电极。这是因为它们显示出混合的离子、电子导电,可以根据过渡金属离子氧化态的变化而调节所含的氢或碱金属的总量。这就是离子嵌入(intercalation)过程,或称为离子和电子双注入过程。例如,以 $Li^+$ 离子在 $V_2O_5$ 玻璃中为例,

$$x\mathrm{Li}^+ + \mathrm{V}_2^{5+}\mathrm{O}_5^{2-} + xe^- = \mathrm{Li}_x^+\mathrm{V}_x^{4+}\mathrm{V}_{1-x}^{5+}\mathrm{O}_5^{2-} \tag{14-19}$$

在这个反应(一般是可逆的)中,$Li^+$ 离子来自于电解质,电子来自于外电路。

晶态嵌入材料已经在电化学电池中使用了许多年。最著名的可能就是用于 Lechanche 型电池中贮氢($H_3O^+ + e^-$)的 $\gamma$-$MnO_2$,以及在大部分商品化的 Li-电池中用于储 Li 的 $\beta$-$MnO_2$。这一类电池可用下式代表:

$$^-\ \mathrm{Li}|\mathrm{Li}^+\text{-离子电解质}\ |\ \text{混合导体}^+ \tag{14-20}$$

其中正极板(阴板)是嵌入材料电极。这样一个装置的输出电压取决于 Li 的纯金属状态与它在过渡金属氧化物中化学势能的差值。

这样的电极材料有很多,它们都具有开放的结构,为嵌入阳离子提供很多空位,且过渡金属离子上还有许多空的电子轨道。例如 $TiS_2$,$V_6O_{13}$,$WO_3$ 和 $MoO_3$ 等。

Levy 和 Souquet(1989)认为使用玻璃电极有许多特别优越之处。因为额外的阳离子进入无序的结构时导致自由能的大量释放,当然提高了可存储于电化学电池中的总能量(式 14-20)。

玻璃电极的另一个优越之处是,离子在玻璃中的淌度通常高于在相应晶体中的淌度

(Levy 和 Souquet，1989)。这改进(即缩短)了响应时间，也就意味着电化学电池能够更迅速地进行充放电。

玻璃态电解质和(或)玻璃态嵌入电极两种固态器件的开发是过去 10 年固态离子学领域中的主要活动。一些研究人员致力于 $Li^+$离子导电玻璃(及高分子电解质)的合成，另一些则致力于研究多层器件的构造，该器件包括电解质和电极材料的薄膜。参见 Jourdaine 等(1988)。

已经取得的一个主要成就是有关 $Li^+$离子导电玻璃电解质的研究。这种电解质是基于磷酸盐、硼酸盐和硅酸盐玻璃的硫代物(见 14.2.4 节)。Gabano(1985)将 Malugani 等(1983)的碘硫磷酸盐玻璃引入到下面的电池之中：

$$^{-}\text{Li 金属} \mid \underset{\text{(玻璃电解质)}}{47\,LiI \cdot 37Li_2S \cdot 18P_2S_5} \mid TiS_2^{+} \qquad (14\text{-}21)$$

这样的电池一般以电解质和晶态 $TiS_2$ 的混合物作为阴极材料(以便改进界面接触)，当温度升高到 110℃时仍表现出良好性能。

• p. 740 •

另外，Akridge 和 Vourlis(1988)还引入了几种改进设计，如采用等容压缩技术以减小界面阻抗。这样的 Li 电池可以在 −40—200℃范围内使用，目前已实现商品化。

然而，具有混合离子/电子导电性质的非晶材料的特殊性质在其它方面的应用正引起重视。这些潜在的应用领域之一就是电致变色器件。

### 14.4.6 电致变色器件

自 Deb(1973)经典性的工作之后，人们就对非晶和多晶氧化钨薄膜的电致变色现象持有浓厚的兴趣。电致变色过程包括电子和阳离子的同时注入[如式(14-19)]，但是人们的兴趣仍主要集中于所发生的颜色变化，面较少顾及电化学能量的存储。其电化学的写-擦机理可写作：

$$\underset{\text{(浅黄)}}{WO_3} + xe^- + xH^+ = \underset{\text{(深蓝)}}{H_xWO_3} \qquad (14\text{-}22)$$

$WO_3$ 的蓝色(还有电子导电)来源于价态间($W^{5+}/W^{6+}$)的转移反应。宽吸收带的最大值出现在近红外区(约 1.5eV)，所以电致变色效应截去了太阳光中相当多的能量。若 $H^+$离子被 $Li^+$等离子取代，光学性质不会发生变化。电致变色效应的应用包括：电光显示(Faughnan 和 Crandall，1980)，日光调节(Lampert，1984；Cogan 等，1987)以及适应各种光强的太阳镜。

为汽车应用面开发的电致变色镜(Baucke 和 Duffy，1985；Bauke，1990)如图 14-17 所示。来自过往汽车的光线在被铑镜反射以前通过 $WO_3$ 层，这个器件的作用实际上像一个充电电池。质子一般储存在镜子后面的 $WO_3$ 层，但当镜子需要变黑时，它就会因电化学作用而跑到前面。

• p. 741 •

$WO_3$ 膜的电学性质显示了极化子导电机理的一些特点，也反映了结构无序的一些重要效应。在非晶 $WO_3$(一般采用热蒸发或电子束溅射制备)中，直到 $x$ 值约为 0.33 时仍是电子跳跃机理处于主导地位(Crandall 和 Faughnan，1977)，在这一点发生由绝缘体向金

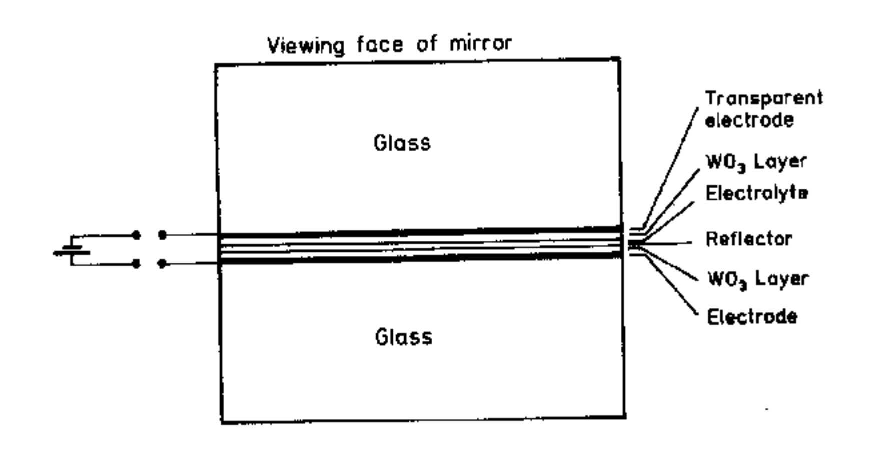



图 14-17 为汽车应用而开发的电致变色镜的设计示意图

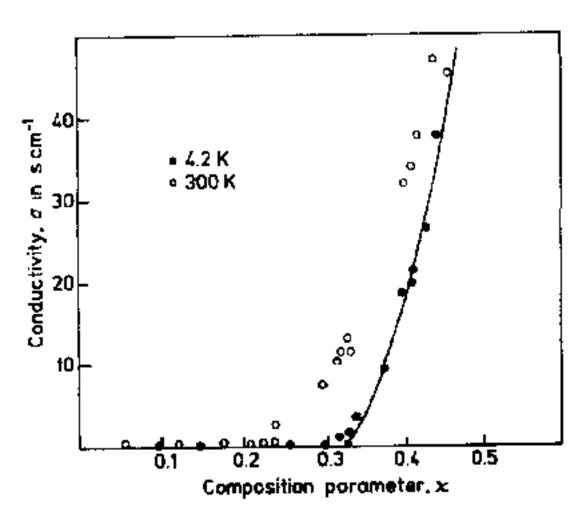



图 14-18 在 300K 和 4.2K 时，非晶 $H_xWO_3$ 膜的电导率-$x$ 曲线。注意在低温下，$x\approx0.33$ 时 $\sigma$ 值迅速升高，表示由绝缘体向金属的转变

属的转变，钨原子的 d-电子就成为自由电子。

从图 14-18 可以很容易地看到这种转变和相关的金属性电导率的最小值。$x>0.33$ 的氧化钨膜实质上是金属性的，可用来反射太阳光线。所以，它们作为“智能窗口”的应用特别有吸引力。

多晶膜(Dautremont-Smith 等，1977；Goldner 和 Rauh，1983)的结构无序程度较低，在较低的 $x$ 值就会出现绝缘体到金属的转变。因此，智能窗口有时更倾向于使用多晶膜。但非晶膜显示器件会由于阳离子在 $WO_3$ 中更高的扩散系数和更短的响应时间而获益。

从式(14-16)看来，晶态膜的重叠参数 $J$ 要大于非晶膜。在晶态膜中，极化子跳跃更具“绝热性”，因此有利于向金属的转变。按照能带理论的说法，晶态体系的“迁移边缘”更加规则，所以电子更容易聚集到扩展的电子态上。在下一节，将用到能带理论讨论一些非晶材料。

## 14.5 半导体玻璃

### 14.5.1 基本原理

许多对半导体玻璃的基本认识来自于 Mott 及其同事们的广泛研究工作。出发点是这样一个概念：在光学透明玻璃中，价带与导带之间有一个“真正的”带隙。实际上这可以看作是化学成键的一个直接后果，是成键轨道和反键轨道之间能量分离的结果。$SiO_2$ 玻璃中此带隙(禁带宽度)高达 10eV，这意味着此材料在远紫外区仍是透明的。

典型的半导体玻璃带隙低得多，如非晶硅。基于它们的光生伏打效应和光致导电性质

获得了许多重要的应用。固体物理学对这些材料进行了深入的研究，采用各种技术手段表征它们，如温差电能、霍尔效应及漂移率测定。对这些方法更详尽的讨论参看附于本章最后的参考文献(亦见第 7 章)。下面讨论的重点是非晶半导体的特殊性质。

• p. 742 •

非晶性(或无序)在电性质方面由几种方式显现出来。首先，存在一个 Anderson 局域性(Mott，1972，1977)，它会影响接近导带底部的电子，也会影响接近价带顶部的那些相应的空穴。处于“尾态”中的这类电子在玻璃内进行缓慢的扩散，从一个浅阱移到另一个浅阱。只有在迁移率边缘之上的电子才可以自由地占据导带的扩展态。图 14-19 是一个形成“迁移率隙”的示意图。

在图 14-19 中也可以看到“禁带中的各种状态”。根据 Mott 的理论，这些不是非晶性的必然结果(而在 Cohen-Fritzsche-Ovshinsky 模型中却是这样，1969)，面是由特殊缺陷的存在决定的。这些缺陷可能是 $SiO_2$ 中的非桥氧($n$BO)，或者是非晶硅中的“悬挂键”(见下面)。

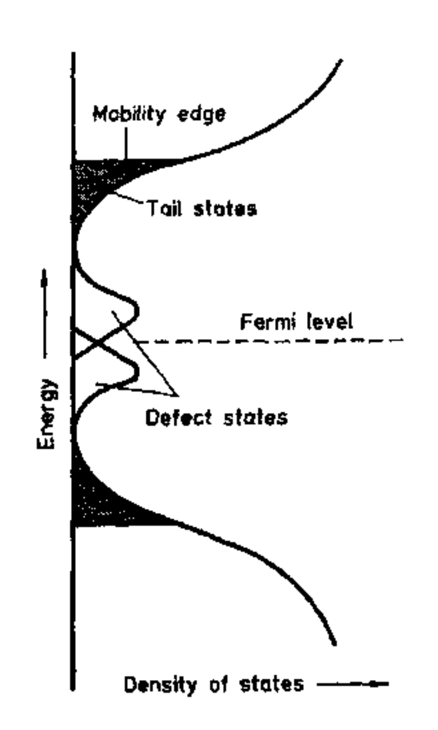


图 14-19　主要依据 Mott 理论绘制的非晶半导体的态密度示意图。费米能级被固定在禁带深处的被部分占据的给体态和受体态之间

“禁带态”上的这些缺陷为体系中的高能电子提供了位置，于是它们可以将费米能级固定在迁移率隙中一个有限的范围之内。在硫族化合物玻璃中，这种“固定”效应非常重要(见第 7 章)，因为即使采用通常的掺杂方法，也几乎没有可能升高或降低这类玻璃的费米能级。

还有另一种途径解释非晶性降低了控制玻璃材料电学性质的可能性的原因，这就是 Mott 的 8-$N$ 规则。他认为，为了最好地适应成键需要，玻璃中的所有原子都会自由选择配位数。所以，当硅为 4 配位时就完成了它的“八隅体”(octet)(或价壳)。同样地，氧原子的优先配位数是 2。这个规则解释了为什么那么多的多组分氧化物玻璃既是光学透明的，又是很好的电绝缘体。

参考图 14-19 中简单的能带图，就可以方便地对本章讨论的不同的玻璃进行分类。14.2 节和 14.3 节描述的离子导体属于宽禁带材料，大部分情况下它们的半导体性质可以忽略。过渡金属氧化物玻璃(14.4 节)也有比较宽的禁带，因为其导电性涉及到的是禁带中的 d-电子。

• p. 743 •

下面将要讨论的半导体玻璃，其典型的禁带能量在 1—2eV，显示出了一系列有其特色的新的电现象。然而，对这些体系有了更好的认识后就会明显发现，它们的性质对许多离子导电玻璃中遇到的那些结构与化学影响非常敏感(参见第 7 章，包括了硫族化合物玻璃的电性质)。

## 14.5.2 非晶硅(a-Si 或 a-Si:H)

### 14.5.2.1 电性质

非晶硅的发展过程是一个科学进步迅速地促进成功的商业开发的过程。推动其向前发展的决定性一步是 Spear 和 Le Comber (1976)的发现:通过掺杂磷和硼,由辉光放电分解硅烷($SiH_4$)而制备的非晶硅,可以分别生产出 n-型和 p-型半导体。

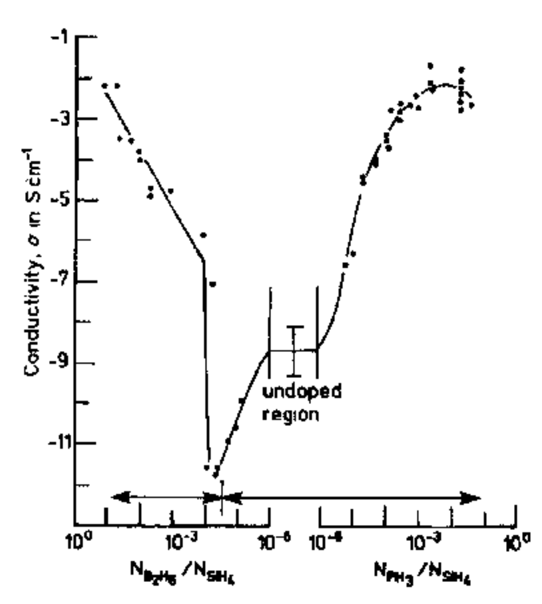



图 14-20 用 B 和 P 掺杂非晶硅(a-Si:H)。电导率的升高表明了其 p-型与 n-型半导性

可以从图 14-20 清楚地看出这一点(Spear 和 Le Comber,1976)。在硅烷蒸汽中引入磷化氢($PH_3$)提高了"固有的"n-型电导率。相反,引入乙硼烷($B_2H_6$)却导致产生了相反的 p-型半导体。

掺杂(p.p.m. 量级)引起电导率升高或降低了许多个数量级。所以,将电子引入价键或者将空穴引入价带一定关联着费米能级显著地升高或降低。

这种效应是如何发生的? 8-$N$ 规则仍然有效吗?本应限制费米能级运动的禁带(就像图 14-19 中那样)发生了什么?所有这些问题的答案都与氢的特殊作用有关,与控制均衡的缺陷/掺杂剂之间一种复杂的相互作用有关。

### 14.5.2.2 缺陷态化学

由辉光放电过程制备的非晶硅是强烈氢化的。一般地,它含有 5—10at%的 H,记为 a-Si:H。大部分氢是由与硅四面体网络破裂有关的反应生成的(Street 等,1987b):

$$\equiv \text{Si—Si} \equiv + 2\text{H} = 2(\equiv \text{Si}:\text{H}) \qquad (14\text{-}23)$$

(硅网络) (氢化硅)

这里":"代表在 Si 和 H 之间形成的一个电子对化学键,其它三个 Si—Si 键没有受到扰动。

通过同样的反应,氢会去掉任何"悬挂键",即三配位硅原子上的单个电子或成对电子。正是由于既可以是电子给体,又可以是电子受体的"禁带中的各种状态"的缺乏使得掺杂硼和磷成为可能。

• p.744 •

另外,对 a-Si:H 的掺杂确实像是受 8-$N$ 规则的强烈影响(Street,1982;Street 等,1985),并且只有约 1%的外加磷进入了掺杂位置。正像所期望的那样,大部分溶解磷是 3 配位(8−5=3)的。

Street 认为,4 配位磷的形成涉及下面的反应:

$$\text{Si}_4^0 + \text{P}_3^0 \rightleftharpoons \text{Si}_3^- + \text{P}_4^+ \qquad (14\text{-}24)$$

上标为形式电荷，下标为配位数。磷在掺杂位置($P_4^+$)的出现被带电荷的 Si 原子($Si_3^-$)所补偿。两种带电原子均满足 8-$N$ 规则，且都有完整的外层电子八隅体。式(14-24)本身并不会导致形成 $n$-型导电，因为"被解放的"电子已经被捕获在 $Si_3^-$ 上的悬挂键(或孤对电子)中。

另外，反应(14-24)也可以写成两步(Street 等，1985)，涉及接近导带底部尖态中的电子：

$$P_3^0 \rightleftharpoons P_4^+ + e_{cb}^- \tag{14-25}$$

$$e_{cb}^- + Si_4^0 \rightleftharpoons Si_3^- \tag{14-26}$$

对式(14-25)和(14-26)应用质量作用定律就会发现，尾态中电子的浓度和悬挂键中电子的浓度都会随着磷的总浓度的平方根($[P_3^0]^{1/2}$)的变化而变化。

实际上，这种平方根依赖关系由实验得到，但是当采用磷的活度(表达成 $PH_3$ 在气相中的浓度)而不是磷在固相中的实际(或化学计量)浓度时，相关性会更好。这是一个非常有意义的结果。在很大程度上，它类似于离子掺杂剂热力学活度和离子电导率之间的相关性[见 14.3.2 节式(14-12)]，而后者是 Pavine 和 Souquet 的玻璃弱电解质理论的基础。

Le Comber(1989)注意到了掺杂剂对费米能级的显著作用，如果给体(如 $Si_3^-$)和受体(如 $P_4^+$)的能级随着掺杂剂浓度的变化仍保持固定，该效应将非常令人惊奇。很有可能，这种情况更复杂，会涉及到更多种类的化学物质。近年，Boscherni 等(1989)采用 EXAFS 方法测定了磷的局域或键的构型，他们报道存在着 5 配位和 3 配位磷。很明显，解释这种结果需要对已有的掺杂过程模型进行修正。对氢化 a-Si 的进一步讨论见第 4 卷第 10 章。对 a-Si 的弛豫和晶化讨论见本卷第 9 章的 9.3.4 节。

#### 14.5.2.3 氢化膜的玻璃态性质

已经对氢的作用以及被引入 a-Si：H 膜中的高浓度氢进行了讨论。一般认为(见 Street 等，1987b)，大部分氢在微气泡和微缺陷的内表面(对照"连接组织"，14.3.4 节)或内部聚集。近来，Williamson 等(1989)采用小角 X-射线散射(SAXS)证明，即使符合器件质量的 a-Si：H 内也存在含有 5—9 个氢原子的微缺陷。

• p. 745 •

a-Si：H 中的氢在较高的温度下保持有一定的迁移率，但冷却时它好像是被"冻住了"。这个观点被 Street 等(1987a)用来解释图 14-21 中 Arrhenius 曲线的反常形状。低于平衡温度 $T_e$ 时($T_e=130$℃)，我们看到了"类玻璃"的行为，即其电导率不仅决定于实际温度，而且与冷却速率有关。可以假设 Si：H 键簇的作用就像"渗透阻抗"(percolation impedances)(McLeod 和 Cord，1988)，它的存在倾向于将电子从穿过材料的通道中转移

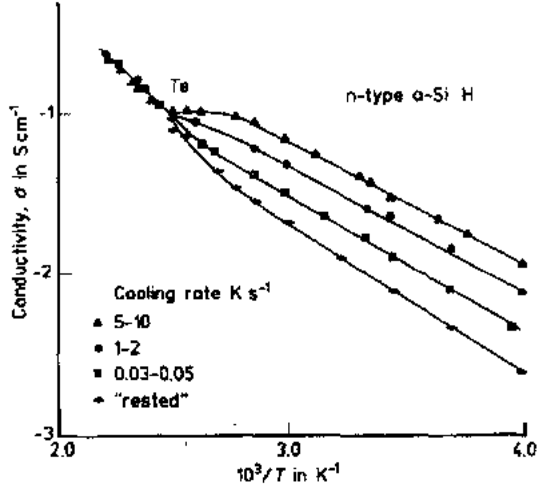



图 14-21 热历史(冷却速率)对 a-Si：H 电导率 Arrhenius 曲线的影响。$T_e$ 是有效"平衡温度"，高于 $T_e$ 时就没有退火效应

出来。如果氢成簇的过程在 $T_c$ 时被抑制，那么直流电导将高于建立在持续结构变化基础上的预定值。

有关"类玻璃"行为进一步的证据是，当对在低于 $T_c$ 下退火的 a-Si：H 进行迅速急冷时，其尾态中的电子浓度不断降低(Kakalios 等，1987)。这个衰减过程符合 KWW 方程[式(14-6)]，该方程已被用于描述离子玻璃中的电弛豫。在非晶半导体的性质和经典玻璃材料之间，实际上没有十分明显的区别。

## 14.6 非晶硅及相关材料的应用

### 14.6.1 器件技术的范围

目前非晶硅器件的工业和商业开发的范围(Le Comber，1984)列于表 14-1。很明显，所有这些器件在某个方面都与某些专业问题有关，如能源保护，信息的存储与恢复。

表 14-1 非晶硅的应用

| 器件 | 商品 |
|---|---|
| 光伏打电池 | 计算器、手表、充电机等 |
| 光电导薄层 | 空间光调制器、静电印刷等 |
| 反射涂层 | 热反射浮法玻璃(建筑应用) |
| 薄膜场效应晶体管(FETS) | 显示、电视、逻辑电路等 |

对有关技术和科学问题细节的更充分讨论，读者可参考原始文献(见 Le Comber，1989)以及参考文献中的一些有关非晶材料物理学的专门著作。应用非晶材料有许多优点，为使读者获得一般性的了解，下面将讨论三个例子。

• p. 746 •

### 14.6.2 光伏打器件

光生伏打效应的基本原理如图 14-22 所示。在 P-N 结处(例如 B 掺杂和 P 掺杂的 a-Si：H)存在着带弯曲。平衡时，费米能级均一，保持电子的化学势能在界面上为一个常数。当 P-N 结被能量充足的光照射时($E_{gap}<h\nu$)，电子跃迁到导带并沿着箭头的方向流动。输出电压决定于发生的带弯曲量的大小。

这种器件的应用之一是在太阳能转换领域。在面 14-23 中，将非晶硅和晶体硅的光吸收数据(Gibson 等，1978)同太阳光谱的能量曲线进行了比较。非晶材料的吸收边向长波方向移动意味着更多的太阳能可以被利用。由非晶材料制成的薄膜(几微米厚)能吸收大部分有用的阳光。

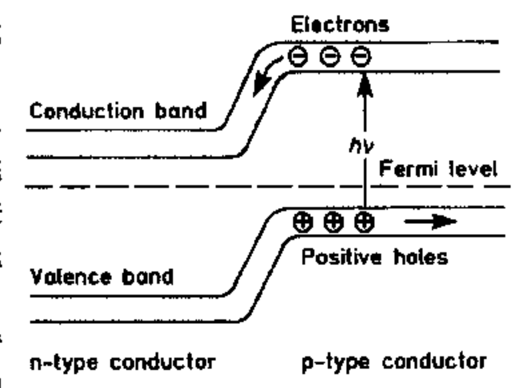



图 14-22 呈现带弯曲和费米能级均一化现象的光生伏打效应基本原理

a-Si：H 的另一个优点在于它可以与其它元素如 C 或 Ge 形成合金，方法是将甲烷($CH_4$)或锗烷($GeH_4$)混入辉光放电过程的进料气体中。碳的掺杂提高了禁带能量(对发光二极管很有用)，而掺杂 Ge 则降低禁带能量，这意味着波长更长的光也可以用于太阳能转化。Le Comber(1989)报道，采用 a-Si：H 和 a-SiGe：H电池组合的小面积器件，能量转化效率为 13%—15%。Catalano 等(1989)讨论了

这类组合器件的优点。更大尺寸的 a-Si：H 器件的典型转化效率为 8%—9%(Hamakawa，1987)。

这样的太阳能电池常用在手表和袖珍计算器中。容易想象到，在光照较强时产生的电能可以储存于 14.4.5 节所描述的那种 Li 电池当中。这样的光生伏打/电化学混合体系，在概念上确实是"全玻璃态"系统。

• p. 747 •

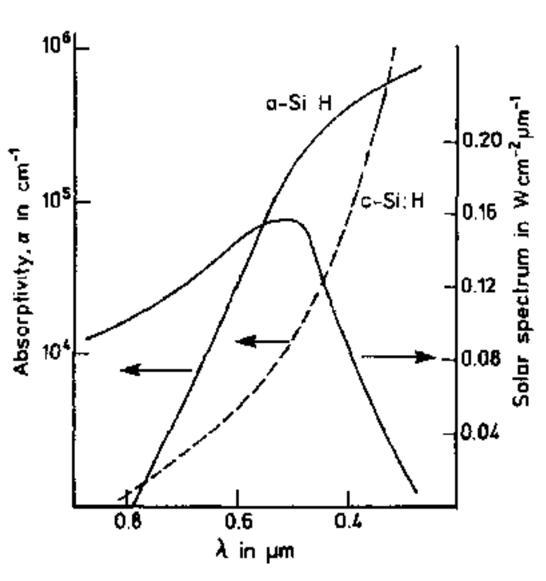



图 14-23 晶态硅(c-Si)与 a-Si：H 的光吸收谱与太阳能谱的比较。向长波方向的移动有利于非晶硅对太阳能的转化

### 14.6.3 空间光调制器

a-Si：H 空间光调制器的结构如图 14-24 所示(Le Comber，1989)。这个器件依赖于 a-Si：H 的光电导性质，只有在写入光束撞击到的 a-Si：H 涂层区域，才会产生一个激活电压到达液晶显示器。据报道，这种器件的写入时间仅有 0.4ms。

并没有特别的原因限制 a-Si：H 与液晶显示器的组合使用。也可以进行光电导/电致变色器件的组合(见 4.4.6 节)，它完全依赖于非晶材料的电性质和电化学性质。

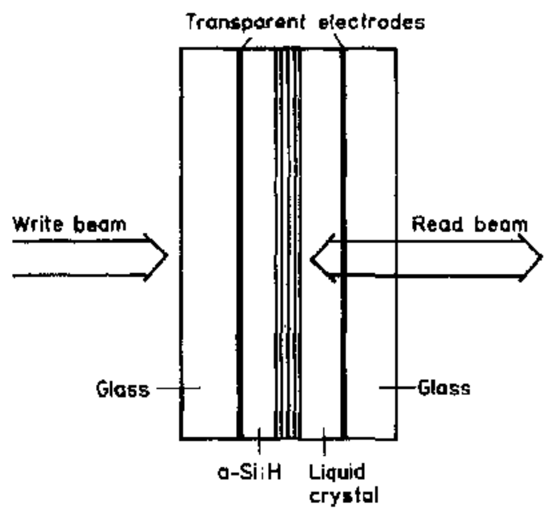



图 14-24 基于 a-Si：H 光电导性质的空间光调制器

### 14.6.4 反射涂层

Reflectafloat 玻璃是基于非晶硅的一个产品，它的应用并不与其电性质直接相关。目前该产品已有销售，主要应用于建筑上。Le Comber (1989) 报道，工业上，在一个 3.5m 宽的反应器中，极薄(仅 35nm)而均匀的 a-Si 膜层被沉积到浮法玻璃上面。a-Si 膜层在可见和红外区域有很大的反射率，因此降低了通过玻璃窗进入或离开建筑物的光能总量。

这种薄膜的显著特性是它的化学和机械耐久性。它的强度足够高，涂在玻璃上后，不用另外的保护层。这预示了其它应用的可能性，比如对电性质有更直接要求的和稳定的涂层。

## 14.7 结　论

本章对玻璃的电性质做了一个广泛的综述。目标集中于非晶材料在电化学和固态电子学两方面不断增长的重要性。在后一个领域，新的知识已经直接导致了重要的技术进

步。

注意力也集中在与基础理论有关的问题。正如 Mott 早在 1972 年所说的那样,“在非晶材料方面我们遇到两个困难:缺乏严密的理论和结构的不确定性。”这段话明显是指电子学性质,但也与离子性质有关。

• p. 748 •

在某种程度上,电子比离子更易研究一些,因为电子起码服从泡利不相容原理。众所周知,电子必须占据原子或分子轨道,而这些轨道的存在和性质可以从各种光谱技术以及化学直观知识和分子轨道理论的帮助下推断出来。同样,电子能级由短程有序效应控制,短程有序效应甚至在玻璃中也已相当清楚。

至于离子迁移,就不存在这样的量子效应。若没有关于玻璃中程有序的知识,甚至不可能区分“可迁移”离子和“不可迁移”离子。有关如何最好地研究这方面的问题至今还没有达成共识,但是随着对玻璃结构更好地理解,情况将会得到改善。

## 14.8 参考文献


Akridge, J.R., Vourlis, H. (1988), *Solid St. Ionics, 28–30*, 841.

Almond, D.P. (1989), *Mater. Chem. and Phys. 23*, 211.

Anderson, O.L., Stuart, D.A. (1954), *J. Am. Ceram. Soc. 37*, 573.

Angell, C.A. (1983), *Solid St. Ionics 9–10*, 3.

Angell, C.A. (1989), *Mater. Chem. and Phys. 23*, 143.

Arai, K., Kumata, K., Kadota, K., Yamamoto, K., Namikawa, H., Saito, S. (1973–74), *J. Non-Cryst. Solids 13*, 131.

Baucke, F.G.K. (1990), in: *Vol. IS4 of Proc. SPIE*, Granqvist, C.G., Lampert, C.M. (Eds.). Washington (D.C.): Int. Soc. Opt. Engineering, pp. 518–538.

Baucke, F.G.K., Duffy, J.A. (1983), *Glastech. Ber. 56K*, 508.

Baucke, F.G.K., Duffy, J.A. (1985), *Chem. in Brit. 21*, 643.

Beier, W., Frischat, G.H. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 73*, 113.

Boerjesson, L., Torell, L.M., Howells, W.S. (1989), *Phil. Mag. B 59*, 105.

Boscherini, F.. Mobilio, S., Evangelisti, F., Klank, A.M. (1989), *J. Non-Cryst. Solids 114*, 223.

Bunde, A., Maass, P., Roman, H.E.; Dieterich, W., Petersen, J. (1990), *Solid State Ionics 40–41*, 187.

Burns, A., Chryssikos, G.D., Tombari, E., Cole, R.H., Risen, W.M. (1989), *Phys. Chem. Glasses 30*, 264.

Button, D.P., Tandon, R.P., Tuller, H.L., Uhlmann, D.R. (1981), *Solid St. Ionics 5*, 655.

Catalano, A., Arya, R.R., Fieselmann, B., Goldstein, B., Newton, J., Wiedeman, S., Bennett, M., Carlson, D.E. (1989), *J. Non-Cryst. Solids 115*, 14–20.

Chomka, W., Gzowski, O., Murawski, L., Samatowicz, I. (1978), *J. Phys. Chem. 11*, 3081.

Cogan, S.F., Plante, T.D., McFadden, R.S., Rauh, R.D. (1987), *Solar Mater. 16*, 371.

Cohen, M.H., Fritzsche, H., Ovshinski, S.R. (1969), *Phys. Rev. Lett. 22*, 1065.

Crandall, R.S., Faughnan, B.W. (1977), *Phys. Rev. Lett. 39*, 232.

Dautremont-Smith, W. C., Green, M., Kan, K. S. (1977), *Electrochim. Acta 22*, 751.

Day, D.E. (1976), *J. Non-Cryst. Solids 21*, 343.

Deb, S.K. (1973), *Phil. Mag. 27*, 801.

Dieterich, W., Peterson, J., Bunde, A., Roman, H.E. (1990), *Solid St. Ionics, 40–41*, 184.

Denoyelle, M.J., Duclot, M.J., Souquet, J.L. (1990), *Solid St. Ionics 31*, 98.

Elliott, S.R. (1988), *Solid St. Ionics 27*, 131.

Faughnan, B.W., Crandall, R.S. (1980), in: *Topics in Appl. Phys. 40*, Pankove, J.I. (Ed.). Berlin: Springer.

Funke, C. (1988), *Solid St. Ionics 28–30*, 100.

Funke, C., Hoppe, R. (1990), *Salid St. Ionics 40–41*, 200.

Gabano, J.P. (1985), in: *Glass, Current Issues*, Wright, A.F., Dupuy, J. (Eds.), NATO ASI Series E, No. 92, Dordrecht: Martin Nijhoff Publishers, pp. 457–480.

Gattev, E.M., Dimitriev, Y. (1981), *Phil. Mag. B 43*, 333.

Gibson, R.A., Le Comber, P.G., Spear, W.E. (1978), IEE: *J. Solid St. and Electron Devices 2*, 83.

Goldner, R.B., Rauh, R.D. (1983), in: *Optical Materials and Process Technology for Energy Efficiency and Solar Applications SPIE Vol. 428*, pp. 38–44 (Soc. Phot-Opt. Instr. Engineers, U.S.A.).

Goodman, C.H.L. (1985), *Phys. Chem. Glasses 26*, 1.

Grant, R.J., Ingram, M.D., Turner, L.D.S., Vincent, C.A. (1978), *J. Phys. Chem. 82*, 2838.

Greaves, G.N. (1989), *Phil. Mag. B 60*, 793.

Hamakawa, Y. (1987), in: *Non-Crystalline Conductors*, Pollark, M. (Ed.). Florida: C.R.C. Press, p. 229.

Hayler, L., Goldstein, M. (1977), *J. Chem. Phys. 66*, 4736.

Howell, F.S., Bose, R.A., Macedo, P.B., Moynihan, C.T. (1974), *J. Phys. Chem. 78*, 639.

Hughes, K., Isard, J.O. (1972), in: *Physics of Electrolytes*, Vol. 1: Hladik, J. (Ed.), London: Academic Press, pp. 355–400.

Hunter, C.C., Ingram, M.D. (1984), *Solid St. Ionics 14*, 31.

Hyde, J.M., Tomozawa, M., Yoshiyagawa, M. (1987), *Phys. Chem. Glasses 28*, 174.

Ingram, M.D. (1987), *Phys. Chem. Glasses 28*, 215.

Ingram, M.D. (1989a), *Phil. Mag. B 60*, 729.

Ingram, M.D. (1989b), *Mater. Chem. and Phys. 23*, 51.

Ingram, M.D. Moynihan, C.T., Lesikar, A.V. (1980), *J. Non-Cryst. Solids 38–39*, 371.

Ingram, M.D., Mackenzie, M.A., Mueller, W., Torge, M. (1988), *Solid St. Ionics 28–30*, 677; (1990), *Solid St. Ionics, 40–41*, 671.

Jonscher, A.K. (1975), *Nature 256*, 566.

Jourdain, L., Souquet, J.L., Delford, V., Ribes, M. (1988), *Solid St. Ionics 28–30*, 1490.

Kakalios, J., Street, R.A., Jackson, W.B. (1987), *Phys. Rev. Lett. 59*, 1037.

Kamitsos, E.I., Karakassides, M.A., Chryssikos, G.D. (1987), *J. Phys. Chem. 91*, 5807.

Kulkarni, A.R., Angell, C.A. (1988), *J. Non-Cryst. Solids 99*, 195.

Lampert, C.M. (1984), *Solar Energy Mater. 11*, 1.

Le Comber, P.G. (1989), *J. Non-Cryst. Solids 115*, 1.

Levasseur, A., Brethaus, J.C., Reau, J.M., Hagenmuller, P. (1979), *Mater. Res. Ball. 14*, 921.

Levy, M., Souquet, J.L. (1989), *Mater. Chem. and Phys. 23*, 171.

Macedo, P.B., Moynihan, C.T., Bose, R. (1972), *Phys. Chem. Glasses 13*, 171.

Magistris, A., Chiodelli, G., Schiraldi, A. (1979), *Electrochim. Acta 24*, 203.

Malugani, J. P., Fahys, B., Mercier, R., Robert, G., Duchange, J. P., Banstry, S., Broussely, M., Gabano, J. P. (1983), *Solid St. Ionics 9–10*, 659.
Mangion, M., Johari, G. P. (1987), *Phys. Rev. B36*, 8845.
Martin, S. H., Angell, C. A. (1986), *J. Non-Cryst. Solids 83*, 185.
Martin, S. W., Schiraldi, A. (1985), *J. Phys. Chem. 89*, 2070.
McLeod, R. D., Cord, H. C. (1988), *J. Non-Cryst. Solids 105*, 17.
McLin, M., Angell, C. A. (1988), *J. Phys. Chem. 92*, 2083.
Mercier, R., Tachez, M., Malugani, J. P., Rousselot, C. (1989), *Mater. Chem. and Phys. 23*, 13.
Minami, T. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 73*, 273.
Minami, T., Machida, N. (1989), *Mater. Chem. and Phys. 23*, 63.
Mott, N. F. (1972), *J. Non-Cryst. Solids 8–10*, 1.
Mott, N. F. (1977), *The Structure and Non-Crystalline Materials*. London: Taylor and Francis, pp. 101–107.
Mott, N. F., Davis, E. A. (1979), *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed. Oxford: Oxford University Press.
Moynihan, C. T., Lesikar, A. V. (1981), *J. Am. Ceram. Soc. 64*, 40.
Moynihan, C. T., Boesch, L. P., Laberge, N. L. (1973), *Phys. Chem. Glasses 14*, 122.
Mueller, W., Krushke, D., Torge, M., Grimmer, A. R. (1987), *Solid St. Ionics 23*, 53.
Nadkarni, C. S., Shivodar, V. S. (1983), *Thin Solid Films 105*, 115.
Ngai, K. L., Rendell, R. W., Jain, H. (1984), *Phys. Rev. B 30*, 2133.
Ovshinsky, S. R. (1968), *Phys. Rev. Lett. 21*, 1450.
Owen, A. E. (1977), *J. Non-Cryst. Solids 25*, 372.
Palmer, R. G., Stein, D. L., Abrahams, E., Anderson, P. W. (1984), *Phys. Rev. Lett. 53*, 958.
Phillips, J. C. (1979), *Physics Today 35 (2)*, 27.
Porai-Koshits, E. A. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 73*, 79.
Pradel, A., Ribes, M. (1989), *Mater. Chem. and Phys. 23*, 121.
Pradel, A., Henn, F., Souquet, J. L., Ribes, M. (1989), *Phil. Mag. B 60*, 741.
Rao, K. J., Rao, C. N. R. (1982), *Mater. Res. Bull. 17*, 1337.
Ravaine, D., Souquet, J. L. (1977), *Phys. Chem. Glasses 18*, 27.
Ravaine, D., Perera, G., Poulain, M. (1983), *Solid St. Ionics 9–10*, 631.
Sayer, M., Mansingh, A. (1983), *J. Non-Cryst. Solids 58*, 91.
Sayer, M., Mansingh, A. (1987), in: *Noncrystalline Semiconductors*, Vol. III, Pollak, M. (Ed.). Boca Rotan, Florida: C.R.C. Press, p. 1.
Shlesinger, M. F., Montroll, E. W. (1984), *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 81*, 1280.
Spear, W. E., Le Comber, P. G. (1976), *Phil. Mag. 33*, 935.
Street, R. A. (1982), *Phys. Rev. Lett. 49*, 1187.
Street, R. A., Biegelsen, D. K., Jackson, W. B., Johnson, N. M., Stutzmann, M. (1985), *Phil. Mag. B 52*, 235.
Street, R. A., Kakalios, J., Tsai, C. C., Hayes, T. M. (1987 a), *Phys. Rev. B 35*, 1316.
Street, R. A., Tsai, C. C., Kakalios, J., Jackson, W. B. (1987 b), *Phil. Mag. B 56*, 289.
Tachez, M., Mercier, R., Malugani, J. P., Dianoux, A. J. (1986), *Solid St. Ionics 18–19*, 372.
Tatsumisago, M., Hamada, A., Minami, T., Tanaka, M. (1983), *J. Non-Cryst. Solids 56*, 423.
Tomandl, G., Schaeffer, H. A. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 73*, 179.
Tuller, H. L., Button, D. P., Uhlmann, D. R. (1980), *J. Non-Cryst. Solids 40*, 93.
Williamson, D. L., Mahan, A. H., Nelson, B. P., Crandall, R. S. (1989), *J. Non-Cryst. Solids 114*, 226.
Wong, J., Angell, C. A. (1976), *Glass Structure by Spectroscopy*, New York: Marcel Dekker, p. 750.
Yamamoto, K., Namikawa, H. (1988), *Jap. J. Appl. Phys. 27*, 1845.
Zachariasen, W. H. (1932), *J. Amer. Ceram. Soc. 54*, 3841.

## 一般阅读资料

Cox, P. A. (1987), *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford: Univ. Press (General Background to Electronic Properties of Solids).
Duffy, J. A. (1990), *Bonding, Energy Levels and Bands in Inorganic Solids*. Harlow, Essex: Longman (A Chemist's Approach to Semiconduction and Glass Properties).
Duffy, J. A., Ingram, M. D. (1976), *J. Non-Cryst. Solids 21*, 373. (Review of the Optical Basicity Concept).
Elliott, S. R. (1990), *Physics of Amorphous Materials*, 2nd ed. Harlow, Essex: Longman (Glass Structure, Defects and Electronic Properties).
MacInnes, D. A. (1961), *The Principles of Electrochemistry*. New York: Dover Publications, Inc. (Ionic Interactions and Solution Electrochemistry).
Mott, N. (1987), *Conduction in Non-Crystalline Materials*. Oxford: Clarendon Press (Band Theory of Amorphous Solids).
Zallen, R. (1983), *The Physics of Amorphous Solids*. New York: Wiley Interscience (General Properties of Glass and Selected Applications).

# 15　光纤的材料工艺学

John B. MacChesney 和 David J. DiGiovanni
AT&T Bell Laboratories, Murray Hill, NJ, U. S. A.

（冯宪　张家欣 译　胡和方 校）

## 目录

## 符号与缩语表

| | |
|---|---|
| $a$ | 芯径 |
| $a_i$ | 固体物种 $i$ 的化学活度 |
| $C_i$ | 物种 $i$ 的浓度 |
| $I$ | 经过距离 $l$ 后测得的光强 |
| $I_0$ | 输入光强 |
| $K_i$ | 物种 $i$ 的平衡常数 |
| $L$ | 光损失 |
| $l$ | 距离 |
| $n_1$ | 包层折射率 |
| $n_2$ | 纤芯折射率 |
| $P_i$ | 气态物种 $i$ 的分压 |
| $r$ | 半径 |
| $T$ | 温度 |
| $T_e$ | 气体和管壁热平衡温度 |
| $T_{rxn}$ | 气体反应温度 |
| $V$ | 归一化频率 |
| $x_i$ | 固体中物种 $i$ 的摩尔分数 |
| $\alpha$ | 折射率分布参数 |
| $\gamma_i$ | 活度系数 |
| $\Delta$ | $=(n_1-n_2)/n_2$;相对折射率差 |
| $\Theta_0$ | 临界角 |
| $\lambda$ | 真空中光波波长 |
| AC | 交流 |
| CVD | 化学气相沉积 |

| | |
|---|---|
| DC | 直流 |
| IR | 红外 |
| MCVD | 改进的化学气相沉积 |
| NA | 数值孔径 |
| OVD | 管外气相沉积 |
| PCM | 脉冲码调制 |
| PCVD | 等离子体气相沉积 |
| UV | 紫外 |
| VAD | 垂直轴向沉积 |

• p. 754 •

## 15.1 引　言

利用玻璃光纤传输光脉冲的通信方式正在迅速代替以金属线传输电信号的通信方式。由于作为信号载体的可见光或红外光要比金属线中传输的电子载体的频率高得多，使光通信更为优越。由于信息的携带容量正比于载体的频率，因此光通信所能提供的潜在能力是巨大的。

正如图 15-1 所示的那样，通信系统的信息容量在过去的一个世纪里逐渐增加，在光通信的发展阶段达到顶峰。早期的电话使用直流载体需要两根金属线传输一组对话。采用交流载体，在频率达到一个兆赫($10^9$Hz)时每个通路可容纳 10 000 个以上话路。然而由于铜导线的电阻随频率而增加，更大的信息容量就需要使用其它的传输介质。单旁带微波无线传输允许频率高达 10GHz，但受到可用频带的限制。采用同轴电缆实现了进一步的改进，但由于损耗高，每隔一两英里须放大一次。目前，微波和同轴传输正在被细如发丝的高纯石英玻璃光纤传输所代替，这类光纤具有巨大的带宽和低损耗。

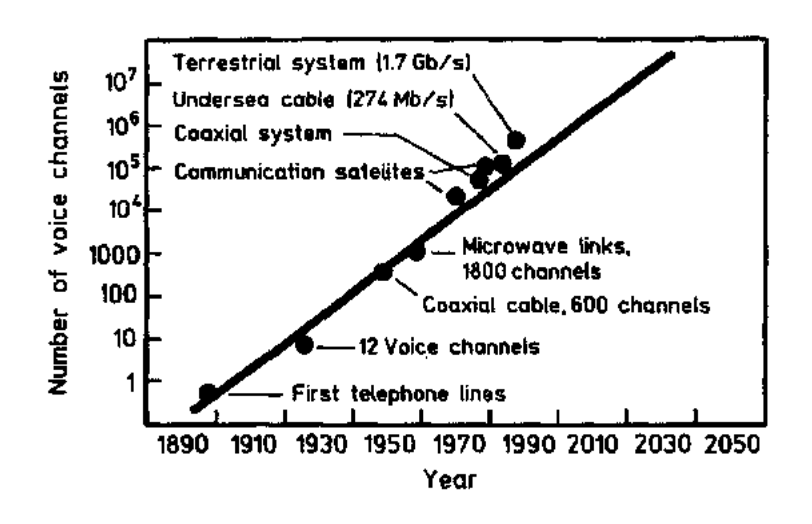



图 15-1　信息容量随年代的变化呈指数增长，每对光纤可传输的话路数随信号频率迅速增长

当玻璃在 60 年代第一次作为传输介质被探索时(Kompfner，1965)，商用玻璃的质量完全不适合用于光学传输。杂质引起的光损耗比今天常规玻璃高 $10^4$—$10^5$ 倍。本章将首先概括光通信系统的构造和要求，然后描述玻璃材料的工艺发展，这些工艺使得波导结构具有精确控制的尺寸和组成，同时还具有前所未有的透过率。

### 15.1.1　数字传输

• p. 755 •

为更好地理解光纤发展所面临的问题，明白目前通信系统的构造是有帮助的。如图 15-2 所示，一电子线路用于对激光器的输出进行调制，然后将输出光耦合入光纤并传输到电子探测器，如光电二极管。经探测器后，信息重新再现为电信号。通过将模拟波形转换成数字信号可获得更佳的光传播，以脉冲码调制机制 PCM 传输的连续光脉冲可代替

模拟电信号的直接传输。这是通过对模拟波形进行周期地脉冲调制，并分配给每个脉冲信号一个介于 0 和 256 之间的值来完成的。因为一个话路的最大频率是 4 000Hz，波形每秒必须被脉冲调制 8 000 次。这就形成一串二进制代码的数字。就是说每个数代表一个由 0 和 1 组成的数串。数串以每秒 64 000 次的频率对激光器进行开和关操作，产生连续、分立的光脉冲，脉冲以相同的振幅在光纤中传输。当光传播时，由于衰减使信号在传播几十公里后到达光电探测器时，振幅大大的减小。然而为了准确再现，只需判断激光是通还是断，光强并不重要。对到达探测器的光脉冲的检测表明脉冲可能在时间上被严重地展宽了，如图 15-2 所示的波形。这是色散导致的结果，最终限制了传输的距离并因为色散使最初分立的脉冲相互叠加而限制了信号频率的提高。因此为了准确地再现原始波形，在没有被展宽到相互叠加的情况下，数字脉冲必须足够强，以能与本底噪声区别记录。

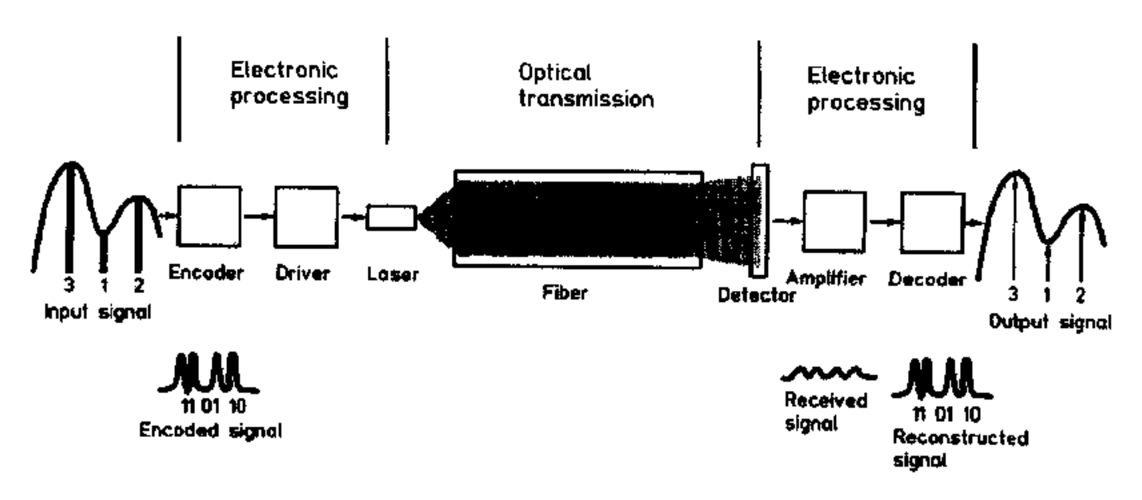



图 15-2 数字传输示意图。模拟波形被周期脉冲调制并转换成数码，数码通过光纤传输，并在检测器再现

对材料科学的挑战是制造出具有最小损耗和色散，并允许高频脉冲进行长距离传输的玻璃光纤结构。过去 20 年的努力使通信系统的信息容量得到非常巨大的增长，当将来更高频率通信系统能使用更大的可用光频带宽时，这种增长趋势有望继续下去。

• p. 756 •

## 15.2 信号传输

在谈到光纤工艺发展过程之前，描述一些工艺学上的概念和定义波导结构的术语是很有帮助的(见第 12 章)。

### 15.2.1 全内反射

材料的折射率是以光波在绝对真空中的速度与其在材料中速度的比值来度量的。折射率越高，光波在传输时被延迟和变慢程度越厉害。当光波从一种介质向另一种介质传播时，光线被折射或“弯曲”一定的角度，该角的正弦值正比于两种介质的相对折射率。这就是“斯涅耳定律”。光波在较高折射率的介质传播并以一个大于临界角的角度照射到其与较低折射率介质界面时，发生全反射。$\Theta_0$是法线与交界面之间的夹角。图 15-3 上面一个

图以图解形式说明了光线在阶跃折射率多模光纤中的传播情况。光纤被称为多模是因为光波可以遵循的路径有多条。光波沿着与介质界面"相切"的路径传播时将被全反射。"全内发射"提供了长距离无辐射损耗的光波传播途径。

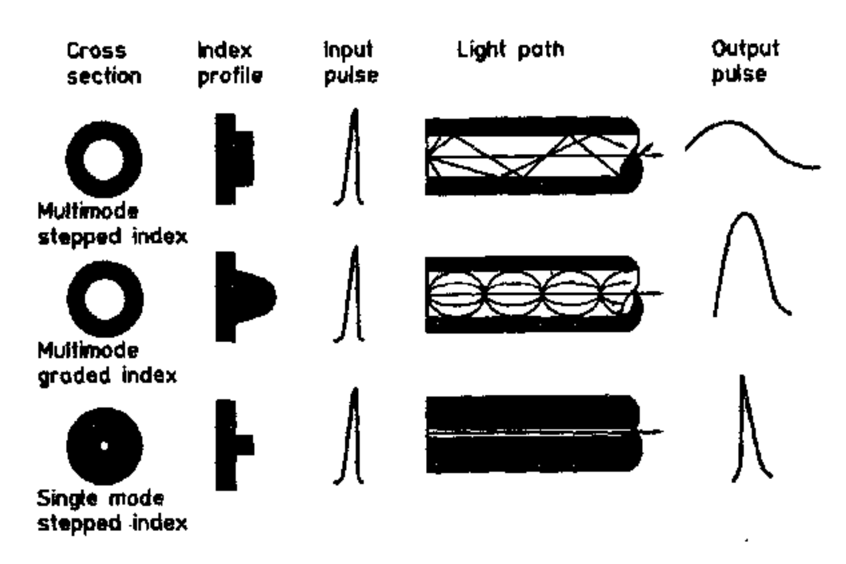



图 15-3 光纤结构表明光波在不同的折射率分布情形下的不同轨迹

## 15.2.2 数值孔径

数值孔径($NA$)是光波导的一个基本参数。$NA$ 是光纤集光本领的量度,并以能被全内反射的入射光最小入射角 $\Theta_0$ 来定义。

$$NA = \sin\Theta_0 = \sqrt{n_2^2 - n_1^2} \approx n_2\sqrt{2\Delta} \tag{15-1}$$

当相对折射率差 $\Delta \ll 1$ 时,这里

$$\Delta = \frac{n_2 - n_1}{n_2} \tag{15-2}$$

$n_1$ 是包层折射率,$n_2$ 是纤芯折射率。

• p. 757 •

在光纤中能够传播的模数由麦克斯韦电磁场方程组决定,并与无维量 $V$ 即归一化频率有关;

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda}(NA) \approx \frac{2\pi a n_2}{\lambda}\sqrt{2\Delta} \tag{15-3}$$

式中 $\lambda$ 是真空中光波波长,$a$ 是纤芯半径。如果纤芯半径变小,使仍能发生全内反射的光波所能遵循的路径变少。对于纤芯为阶跃折射率分布的情形,当 $V$ 小于 2.405 时光波只有一个模,即基模能够传输,所有其它模式都将被截止。这决定了单模光纤的设计,如图 15-3 下面的一个图所示。

## 15.2.3 衰减

### 15.2.3.1 本征机制

对在材料中传播的光波的吸收量可能是用于通信的光学材料最重要的特性(见本卷

第12章)。光学损耗,$L$,以dB/km单位来量度,这里$L=10\frac{1}{l}\log\frac{I_0}{I}$,其中$I_0$是输入光强,$I$是经过距离$l$后测量的光强。发展光通信面对的第一个挑战就是找到一种对所需波段透明的玻璃。通常,玻璃的本征传输窗口在短波段受玻璃中阳离子的电子跃迁造成的紫外吸收所限制,长波段受分子振动所限。在两者之间,透过率取决于瑞利散射。这些机制和它们与波长的依赖关系表示于图15-4中。紫外吸收取决于材料的电子带隙。它随波长增加而呈指数衰减,在近红外波段可忽略不计。瑞利散射是由尺寸小于光波波长的组成和密度的波动所造成。由这种原因导致的损耗与波长的四次方成反比,但这种损耗随玻璃中掺杂剂的增加趋于上升。在长波段(>1.55μm)迅速上升的吸收曲线,是由玻璃网络中的阳离子-氧间的(分子)振动模,例如Si—O,造成的。

15.2.3.2 工艺中引入的损耗

• p.758 •

除了这些本征损耗机制外,还有就是由玻璃光纤制造过程中产生的缺陷带来的损耗。散射会因为波导结构的扰动而增加,这类扰动如纤芯-包层界面处的缺陷或气泡、裂纹。大于光波波长的扰动,例如直径波动,会引起米氏散射。甚至在完美的光纤中,由于玻璃原料中或工艺过程中引入的杂质都会产生特有吸收带。在玻璃中这类吸收带可以很宽并在损耗谱中占主导地位。过渡金属离子和氢氧根($OH^-$)杂质是最常见和令人讨厌的。典型的杂质吸收带(Schultz,1974)示于图15-4中,图中损耗水平对应的各杂质含量约为1ppm。此外,在高温工艺过程中或暴露于高能射线中也会使玻璃网络中形成低价硅和锗的氧化物。这类缺陷也具有特征吸收带。

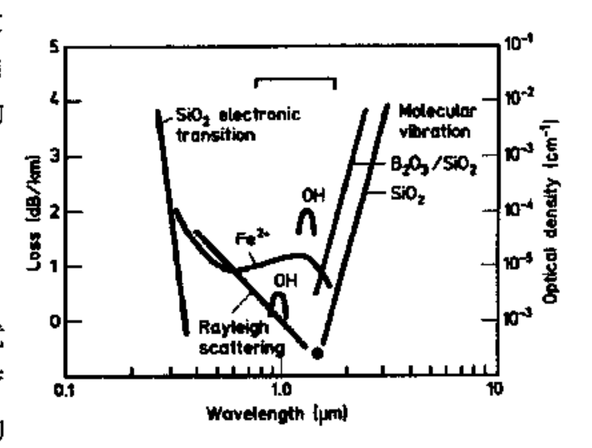



图15-4 光学损耗窗受到电子跃迁,分子振动和瑞利散射的限制。也图示了1ppm杂质造成的损耗

实际上,典型的光纤损耗曲线是由红外[1)]吸收边和与$\lambda^{-4}$成正比的瑞利散射两者的交叉线所决定的。这样,最低损耗就出现在1.3μm到1.55μm之间的区域,由于Si—OH的倍频出现在1.38μm,它将此区域分割成两个分立的远程通信窗口。到目前为止,由于信号色散而造成的困难使远程通信系统仍不能利用1.55μm最低损耗窗口,这在下文还要叙述。

### 15.2.4 色散

降低衰减的重要性是显而易见的,而色散的影响是微妙和同样重要的。如前所述,目前的通信系统是采用光纤中传播分立的光脉冲进行数字传输。在传输许多公里之后,由于吸收和色散使脉冲变小并展宽。最后导致这些脉冲变得宽到不能互相区分。在这样的情

1)原文为紫外。——译者注

况发生之前，信号所能传输的距离依赖于色散被控制的程度。

多模光纤中有两种色散源，由于不同的模式具有不同的传播路径产生的模间色散和数量上小得多的颜色色散[有关传播特性的详细讨论见 Midwinter(1979)及 Miller 和 Chynoweth(1979)]。

15.2.4.1 模间色散

因为不同的模式以之字形或螺旋形路径在纤芯传播而基模以相对较短的直线传播，这就造成了模间色散。这样每种模式就在不同的时间到达。为了减小延迟，光纤在设计上使传播路径较长的模式在其传播速度较快的低折射率玻璃中传播。这可通过使纤芯折射率渐变分布来达到，如图 15-3 中间的一个所示。当折射率分布以 $n_2[1-\Delta(r/a)^{\alpha}]$的形式变化时可获得最小的模间色散，式中 $n_2$ 是芯料的折射率，$\Delta$ 是相对折射率差，$a$ 是芯部半径，$\alpha$ 是分布参数，其最佳值与波长有关，约等于 2。

15.2.4.2 颜色色散

• p.759 •

单模光纤没有模间色散，脉冲展宽主要归因于颜色色散。光源具有一定的光谱宽度，就是说它们发射的光具有一个小的波长范围，由于材料色散和波导色散两种原因使波长略微不同的光会以不同的速度传播。单模光纤总的颜色色散是这两种色散之和，如图15-5所示。图中给出了典型光纤色散与信号波长的关系，色散是以每公里光纤每纳米光源光谱宽度的脉冲展宽皮秒数为单位，ps/km-nm。

材料色散是块体材料本征折射率随波长的变化。对于高硅玻璃，它随波长的增加而增加，在 1.3μm 附近通过零点。因为目前使用的波导组成主要是掺杂少量其它离子的 $SiO_2$，材料色散在本质上是与光纤的设计无关。另一方面，波导色散与超出纤芯而进入包层的光功率有关，由于材料的不同使其具有不同的波长/速度关系。在光纤不同的物理区域传播的光以略微不同的速度传输，并在不同的时间到达。

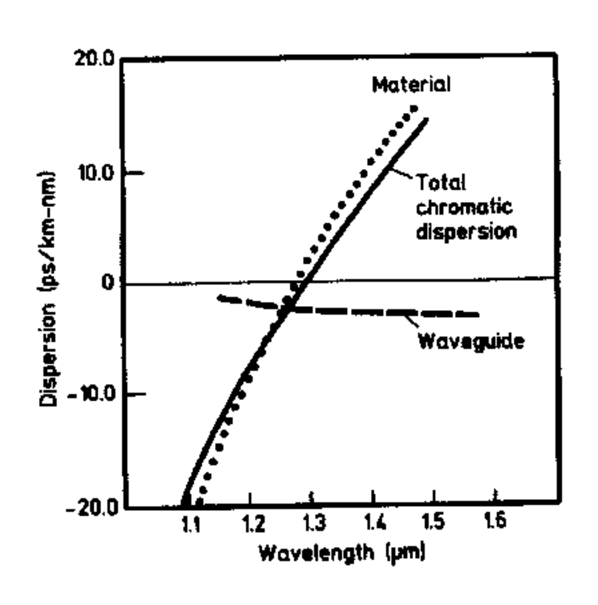



图 15-5 总模内色散是材料色散和波导色散之和

15.2.4.3 色散位移光纤

由于波导色散是光纤结构的函数，因此可以通过设计合适的纤芯直径和折射率分布来控制波导色散。传统的阶跃式折射率分布导致其与波长具有渐变关系，而且有高折射率和更小的芯径的三角形纤芯使其与波长具有陡变的关系。这样一来，就有可能用波导色散来抵消材料色散，并使它们向相互抵消点移动。如图15-6所示，具有阶跃折射率分布的光纤在 1.3μm 处出现零色散，但这一点可以通过小芯径和高折射率将其移至

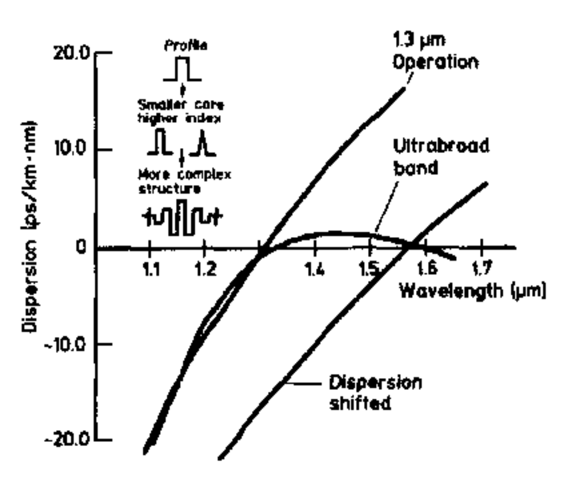



图 15-6 波导色散与波长有关，它可以被材料色散所抵消，而使零色散波长移向 1.55μm。更复杂的折射率分布能使色散变化平稳

1.55μm。这种色散位移的设计对于正在计划的、更为先进的通信系统是重要的，这样现在就可以利用 1.55μm 处更低的本征吸收。

· p. 760 ·

更复杂的折射率分布能在一宽的波段范围内产生低色散(Cohen，1983)，如图 15-6中色散的平坦区所示，总颜色色散在两个波长处通过零点并在两点之间有一个宽的低色散光谱区。这种光纤对于复合在一根光纤中并在 1.3μm 或 1.55μm 附近进行多信道工作的系统是很重要的。

## 15.3 光纤制造技术

前文已试图介绍了光通信对材料科学带来的挑战：制造出具有高纯度以实现低损耗、并具有精确折射率分布而在特定波长下低色散的光纤。

光纤方面开创性的工作始于 60 年代，当时想制造出可接受的低损耗多模光纤。由于当时的光学玻璃的损耗处于 1000dB/km 的水平，而这种新的传输方式要想与已有的铜导线系统竞争就需要损耗小于 20dB/km。但很快就认识到减少过渡金属杂质是主要的困难。

### 15.3.1 双坩埚技术

用被称为双坩埚技术制造高纯玻璃的首次尝试是沿用传统的玻璃熔制工艺但使用的是特殊制备的原料(Pearson 和 French，1972；Beals 和 Day，1980)。采用通过离子交换、电解、重结晶和溶剂萃取等方法提纯使过渡金属杂质含量达 ppb 数量级的原料制备了钠-钙-硅酸盐和钠-硼硅酸盐玻璃。这些玻璃经过熔炼，澄清，拉制成条状，然后送入由同心铂坩埚组成的精巧的连续浇注系统中，如图 15-7 所示。芯料玻璃的细流从上面的坩埚中流出，经过盛装包层玻璃容器下面的出口套管时便同轴地形成包层。控制芯料和包层在包层容器相互接触的时间和温度使扩散得以进行从面获得所需要的折射率梯度以使模间色散变得最小。

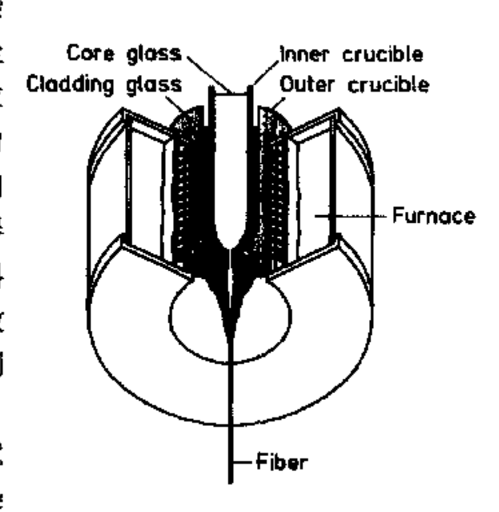



图 15-7 制备多组分玻璃光纤的双坩埚工艺

尽管其构思很巧妙，但这种方法从一开始就被不可避免的同题所困扰。首先工艺过程的污染使杂质含量从原料组分的 ppb 数量级升高到光

纤的 ppm 数量级。为减少污染做了许多的尝试，在工艺气氛上采用氧分压方法控制玻璃熔体中的氧化还原条件方面取得了进展。两种主要的污染剂，铁和铜所带来吸收可以通过此法改变它们的价态来减轻。在工艺中控制氧的气氛可将铁大部分氧化成 $Fe^{3+}$ 态，铜仍保持一价。这样由 $Fe^{2+}$ 和 $Cu^{2+}$ 在近红外波段所产生的强吸收被减小了。

· p. 761 ·

目前商业上使用的光纤是以这种方式制造的。在波长为 0.9μm 处损耗已低达 5dB/km，但以这种方式无法在 1.3—1.5μm 窗口获得其能提供的低损耗。基态电子振动和严重的 $OH^-$ 污染是起始原料和玻璃组分本身所固有的，它们不可能通过改善工艺过程来减小。由于高技术的运用，这种方法一引入市场就遭淘汰了。

### 15.3.2 气相沉积技术

气相沉积技术能够在可见光到红外波段获得更低的损耗，它的迅速出现使双坩埚技术变得寿命不长(见本卷第 2 章)。这些技术出现于 70 年代早期，可以分为管内和管外两种工艺。都使用四氯化硅气相氧化产生无定形二氧化硅亚微米颗粒。其它的气相氯化物如四氯化锗和三氯氧磷用来作为二氧化硅中掺杂剂的前驱体。管体沉积使用氯化物气体通过甲烷-氧焰或氢-氧焰进行火焰水解形成二氧化硅的微尘颗粒。这些颗粒在心轴上沉积时被部分地烧结。管内工艺使用相同的反应剂和氧，但反应是在无氢条件下在石英管内发生的。卤化物和氧的反应所需的高温由氢氧喷灯来提供，当石英衬管在玻璃加工车床上旋转时，喷灯沿着石英管作横向移动。反应产生的颗粒由氧化面不是由水解所产生。这些颗粒在喷灯火焰下游管子的内管上沉积，当火焰移经沉积处时被烧结，并形成了玻璃态层。

### 15.3.3 棒外工艺：棒外气相沉积

研制成功了两种棒外工艺。它们是康宁玻璃公司的棒外气相沉积工艺(OVD)(Keck 等人，1973)，及日本光缆制造协会和日本电话电报公司的垂直轴向沉积工艺(VAD)(Izawa 和 Inagaki，1980)。前者如图 15-8 所示，粉尘逐层地沉积在有足够高温度的水平旋转心轴上，这些颗粒被部分烧结成多孔的石英棒。组成为 $GeO_2$-$SiO_2$ 的芯料首先沉积，然后是二氧化硅的包层。在沉积结束后去掉心轴，并在有 He，$O_2$ 和 $Cl_2$ 的气氛下在 1500—1600℃电炉中烧结，形成玻璃态的二氧化硅。中间的空洞在烧结和随后预制棒拉制成光纤的过程中坍缩。

### 15.3.4 垂直轴向沉积

VAD 工艺也可用粉尘形成棒体，但沉积在端头处发生，如图 15-9 所示。这里形成的多孔粉尘棒是没有空洞的，它是用两个喷灯同时对纤芯和包层进行沉积。完成后，在与 OVD 工艺相似的条件下对棒体进行烧结。这两种工艺的基本区别在于 OVD 预制棒的组成分布取决于每层组成的改变，而 VAD 的组成分布取决于对火焰气体组分、粉尘生长台基和温度分布的精密控制。

· p. 762 ·

开发 VAD 工艺的关键是由近 10 个由石英管组成的同心喷灯的设计。典型的情况是

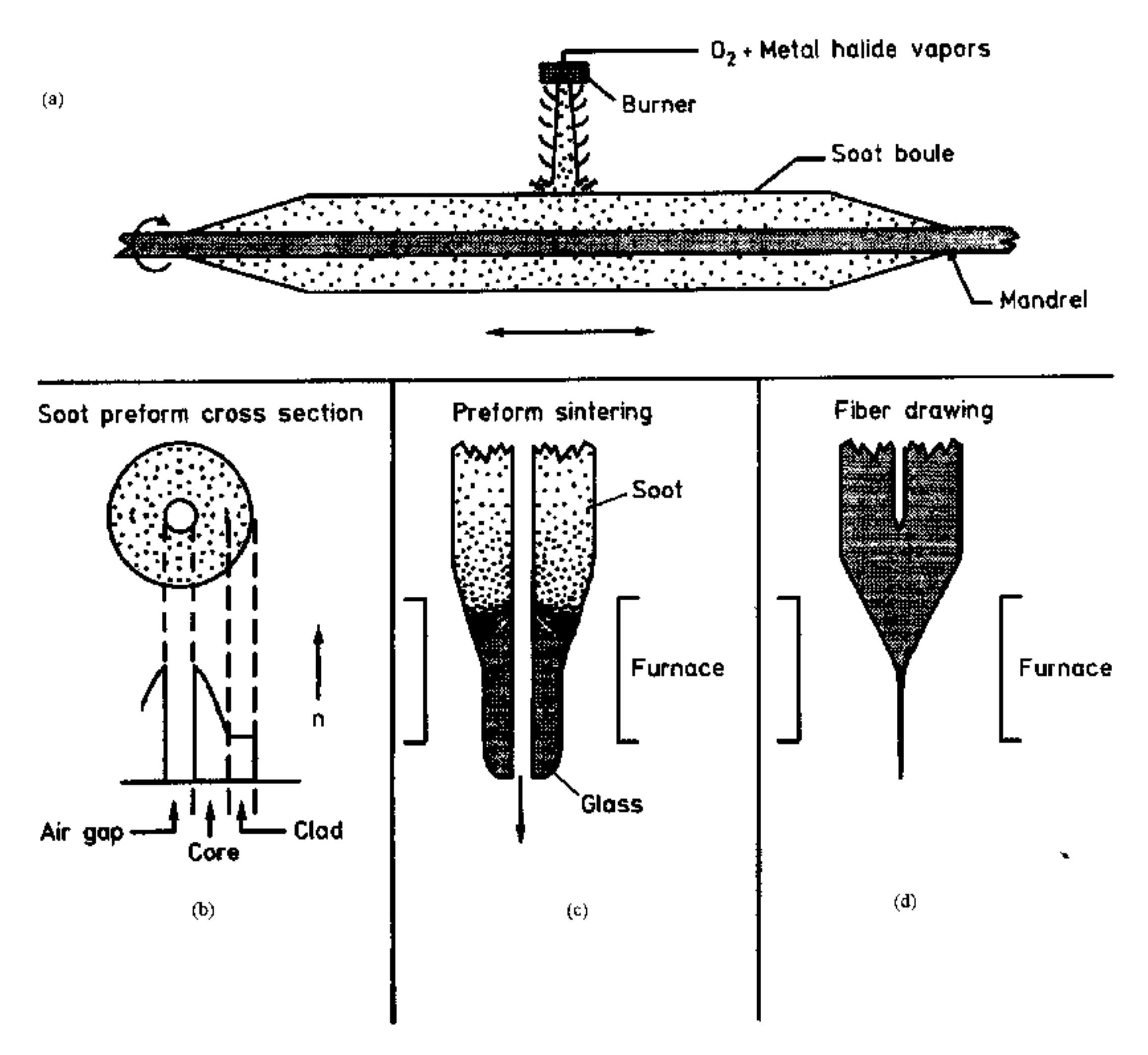



图 15-8 棒外气相沉积工艺(OVD)。图中表示了 4 个步骤:(a)轴上沉积;(b)除去芯轴后的粉尘预制棒的剖面;(c)预制棒烧结;(d)光纤拉制

反应气体在通过一个或多个中心通道时受到一圈惰性气体的隔离以防止其过早反应。外面一组管子在氢和氧之间交替构成火焰。通过对气流的控制,便能够控制火焰的温度和颗粒分布,并决定生长台基表面温度分布和形状。

• p. 763 •

对 VAD 的主要挑战是如何获得最佳的折射率分布,以减小模色散。起初认为控制 $GeO_2$ 在台基上的分布截面需要几种具有不同的组成 $GeCl_4$ 源。但后来发现这种渐变可以通过控制台基表面的温度分布来做到。此外,工艺改进主要集中在生长表面的形状和其温度的分布上。图 15-10(Edahiro 等人,1980)给出了掺入二氧化硅中 $GeO_2$ 与台基端面温度的关系。在 400℃以下,$GeO_2$ 由于台基在高温烧结时分立晶粒的气化而损失掉。

### 15.3.5 管内工艺:改进的化学气相沉积

• p. 764 •

像改进的化学气相沉积(MCVD)等的管内工艺原来是与上述工艺不相同的。在传统

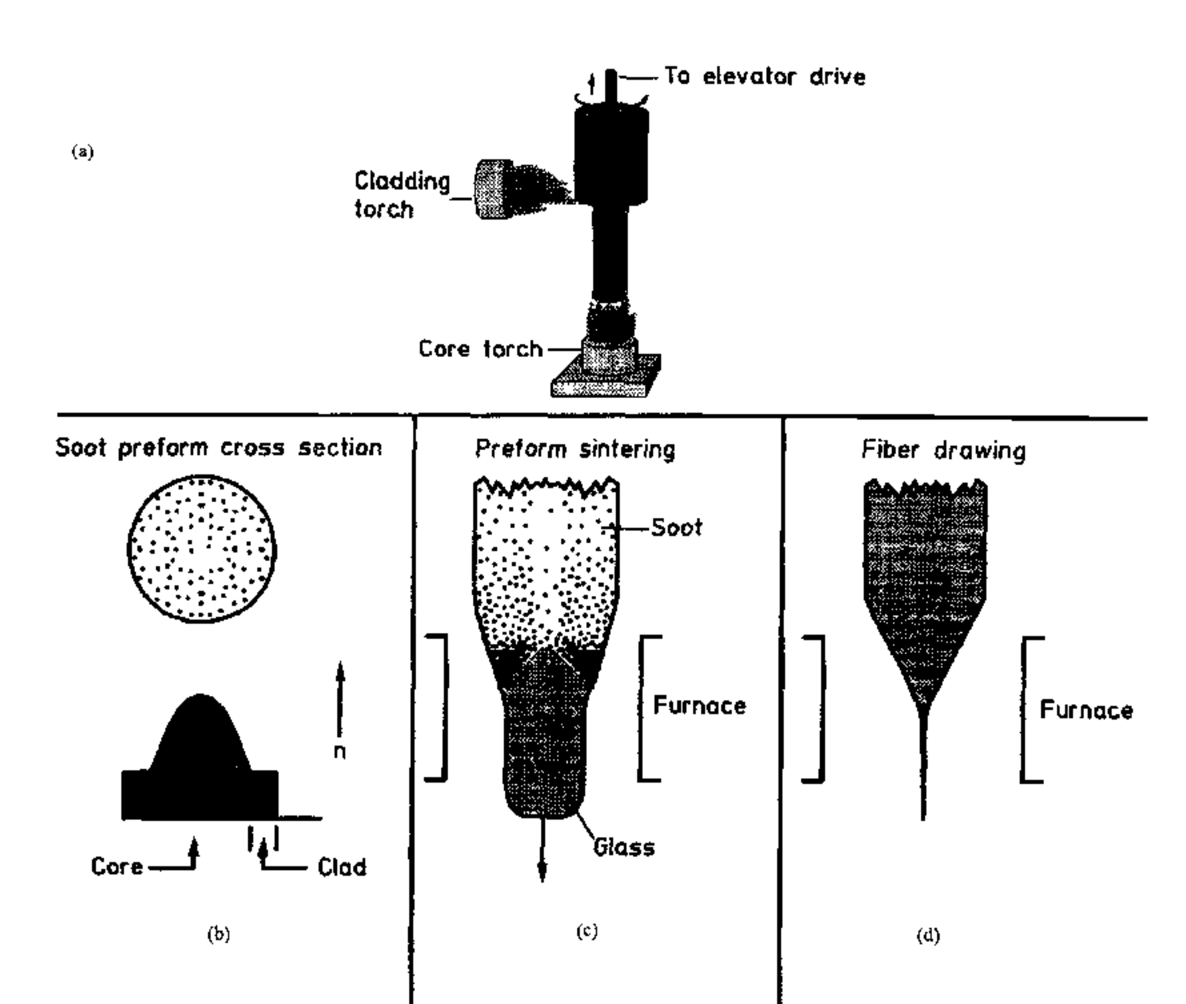



图 15-9 垂直轴向沉积工艺(VAD)。(a)台基的端面生长;(b,c,d)同图 15-8

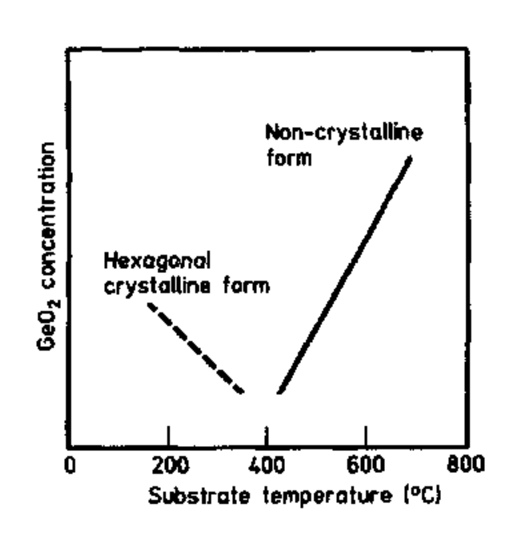



图 15-10 VAD 工艺中衬底温度和 $GeO_2$ 浓度的关系

的电子工业中,化学气相沉积(CVD)技术用来在二氧化硅衬管内部制造掺杂的二氧化硅层(MacChesney 等人,1973)。反应剂的浓度非常低以抑制易在非均相器壁上发生的气相反应,这反应在衬管壁上产生了玻璃态的无颗粒沉积。衬管坍缩成棒然后可获得较低损耗的光纤。但沉积速率太低无实用价值,提高此速率的尝试总是在衬管壁上产生二氧化硅颗粒导致附加的损耗。解决办法恰恰与 CVD 工艺相反:通过十几倍地增加反应剂的流量来故意促进气相反应。产生的亚微米颗粒沉积在衬管壁上,当喷灯沿衬管壁来回移动时便熔化形成透明、无气孔的玻璃。

MCVD 就是这样发展成如图 15-11 的工艺(MacChesney 等人,1974)。高纯混合气体注入到安装在玻璃加工车床上并用氢氧喷灯来回加热的旋转石英管中。在喷灯加热区发生均质的气相反应,产生的无定型颗粒沉积在加热区的下游。来自移动喷灯的热量使沉积物烧结成纯的玻璃层。喷灯的温度应足够高到使沉积的材料烧结,但不能高到使石英衬管变形。喷灯重复的来回移动便逐层形成了芯料和包层。为形成理想的折射率分布,每一层的组成都在不断的变化。通常,制造单模光纤或梯度折射率的多模光纤需要 30--100 层的沉积。

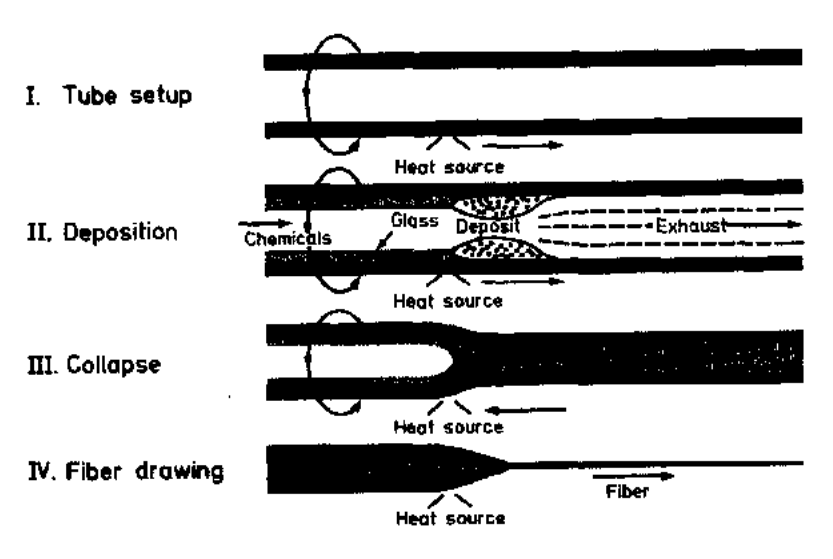



图 15-11 MCVD 工艺过程包括玻璃层在石英衬管内的沉积,衬管收缩成实心棒,预制棒拉制成光纤

15.3.5.1 化学平衡:掺杂剂的引入

经过最初的可行性试验,基础研究获得了为建立商用工艺过程所需要的知识。例如,有必要更好的了解 MCVD 工艺的化学机制,以控制 $GeO_2$ 的引入和限制氢氧根杂质的产生。此外,了解颗粒在衬管上的沉积机制和二氧化硅颗粒烧结成无孔玻璃的方法对提高生产效率也是必须的。尽管工艺发展超前于定量的了解,商用工艺的优化需要这类知识。

• p. 765 •

$SiCl_4$ 和 $GeCl_4$ 氧化过程的化学曾使用红外光谱研究过(Wood 等人,1987)。从典型的 MCVD 反应的尾气采样证明最热区温度达到 1300K 时,$SiCl_4$ 开始氧化成 $Si_2OCl_6$。如图 15-12所示。升至 1450K 时,氯氧化物增加到最大值,在更高的温度下 $SiCl_4$,$Si_2OCl_6$ 和 $POCl_3$ 含量不断降低,当高于 1750K 左右时,它们在尾气中的浓度可以忽略,高于这个温

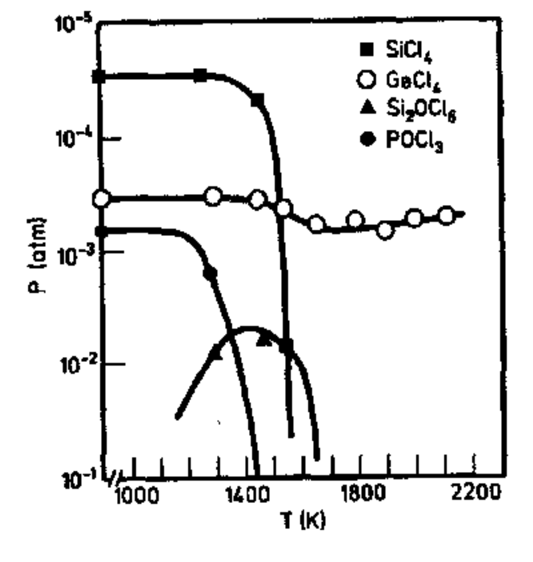



图 15-12 MCVD 尾气组成与热区温度的关系。起始反应剂:0.5g/min $SiCl_4$,0.05g/min $GeCl_4$,0.016g/min $POCl_3$,1540cm$^3$/min $O_2$

度所有的反应剂都转化成氧化物。

$GeCl_4$ 的行为有所不同。当温度在 1500K 和 1700K 之间时它在尾气中的浓度在不断降低，但在高于 1700K 它仍保持大约初始浓度的 50%。很明显，大部分初始的锗未参加反应并逃逸进入尾气。

这些结果表明在较低的温度下（$T<1600K$）$SiCl_4$，$GeCl_4$ 和 $POCl_3$ 和反应程度是由反应动力学控制的，而在较高温度下热力学平衡起主导地位。从速率的研究可明显的看出，高于 1700K 时反应物在热区的驻留时间足以达到热平衡。$SiCl_4$ 和 $GeCl_4$ 的高温浓度是受到下述平衡的强烈影响：

$$SiCl_4(g) + O_2(g) \rightarrow SiO_2(s) + 2Cl_2(g) \tag{15-4}$$

和

$$GeCl_4(g) + O_2(g) \rightarrow GeO_2(s) + 2Cl_2(g) \tag{15-5}$$

• p. 766 •

这些反应的平衡常数可写成：

$$K_{SiO} = \frac{(a_{SiO_2})(P_{Cl_2})^2}{(P_{SiCl_4})(P_{O_2})} \tag{15-6}$$

$$K_{GeO_2} = \frac{(a_{GeO_2})(P_{Cl_2})^2}{(P_{GeCl_4})(P_{O_2})} \tag{15-7}$$

式中 $P_i$ 是气态物种的分压，$a_i$ 是固态物种的化学活度。活度可近似表示为 $\gamma_i x_i$，其中 $x_i$ 为固体中特定物种的摩尔分数，$\gamma_i$ 是它的活度系数。活度系数为 1 意味着它是遵循 Raoult 定律的理想溶液。已测定了这些反应的平衡常数与温度的关系，指出在高温下方程(15-4)非常有利于二氧化硅的形成，这一点已被上述的实验所证实。在另一方面，方程(15-5)中 $GeCl_4$ 的氧化却是不完全的，这是因为其平衡常数 $K_{GeO_2}$ 在高于 1400K 的温度时小于 1，这意味着引入的气流中只有部分的锗形成了 $GeO_2$。根据质量作用定律，由 $SiCl_4$ 的完全氧化生成大量的 $Cl_2$ 也使平衡向 $GeCl_4$ 的方向移动。低的氧分压也有同样的影响。

#### 15.3.5.2 氢氧根污染的减少

MCVD 化学的第二个重要方面是杂质 $OH^-$ 的引入（Walker 等人，1981）。将光纤中的 $OH^-$ 减少到 ppb 水平对于在 1.3—1.55μm 区实现低衰减是十分重要的。含氢物种有三个来源：工艺过程中来自衬管的 $OH^-$ 扩散，原料反应剂中的杂质和氧气中夹带物，以及化学传输系统泄漏造成的污染。

光纤中的 $OH^-$ 含量由下面反应和其平衡常数所控制：

$$H_2O + Cl_2 \rightarrow 2HCl + 1/2O_2 \tag{15-8}$$

$$K_{OH} = \frac{(P_{HCl})^2(P_{O_2})^{1/2}}{(P_{H_2O})(P_{Cl_2})} \tag{15-9}$$

引入玻璃中的 $OH^-$ 的浓度，$C_{SiOH}$ 表达为

$$C_{SiOH} = \frac{(P_{H_2O})^2(P_{Cl_2})^{1/2}}{(P_{O_2})^{1/4}} \tag{15-10}$$

在 MCVD 的沉积过程中，由于氯化物反应剂的氧化，$Cl_2$ 含量一般在 3%—10% 范围内。

这足以使 $OH^-$减少约 4000 倍。然而，在热收缩过程中一般不存在氯气，火焰副产品的扩散能通过衬管引入大量的 $OH^-$。图 15-13 表示在初始气体含 10ppm $H_2O$ 的条件下，在 MCVD 沉积和收缩过程中，最终玻璃中的 SiOH 浓度和 $P_{O_2}$及 $P_{Cl_2}$浓度间的依赖关系。图中也表示了在 VAD 和 OVD 微尘工艺中的典型污染。

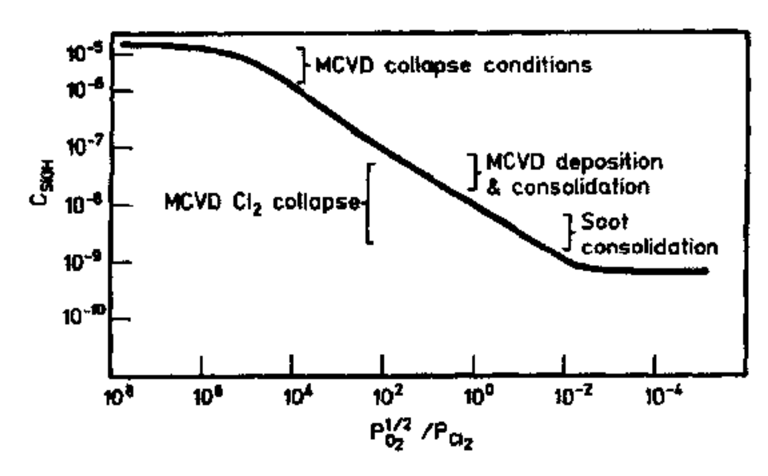



图 15-13 MCVD 工艺各阶段 $OH^-$的引入，化学前驱体含 10ppm $H_2O$

15.3.5.3 热泳

• p. 767 •

现在，我们从反应平衡转到考虑微颗粒在管壁的沉积机制。由气相反应生成的 $SiO_2$ 颗粒的直径在 0.02—0.1μm 的范围，存在于气流中。当不存在温度梯度时，它们会保留在气流中并在衬管尾端排出。然而由移动的喷灯所形成的温度梯度导致了热泳现象的产生(Simpkins 等人，1979)。这里，处在温度梯度的颗粒与分别来自高温区的高能分子和低温区的低能分子相互碰撞。净动量的转移使颗粒向低温区移动。在 MCVD 衬管内，因为管壁比喷灯的下游气流中心温度还低，颗粒被驱赶向管壁并沉积下来。图 15-14 表示了 MCVD 工艺的过程，依次为，1)高温区热转移，2)反应，3)颗粒形成，4)颗粒越过高温区沉积在较气流冷的管壁上，和 5)当喷灯向右移动时，先前沉积的颗粒熔缩。

一个已被实验证实的热泳数学模型(Walker 等人，1980a)的结论是沉积效率(进入衬管的 $SiO_2$ 与尾气中所含的 $SiO_2$ 量之比)，可表达成：$e=0.8[1-T_e/T_{rxn}]$，$T_{rxn}$是气体反应温度，$T_e$ 是喷灯下游的气流和管壁热平衡的温度。一般 $T_e$ 约为 400℃，$T_{rxn}$ 约 2000℃，相应的效率在 60%的水平。注意，这个效率不是衬管最高温度的函数。

对石英衬管内壁微尘层熔缩过程的分析表明，熔缩的机制是粘性烧结(Walker 等人，1980b)。按此机制，熔缩的速率正比于烧结的时间和表面张力，而反比于孔隙尺寸，微尘初始密度和玻璃的黏度。

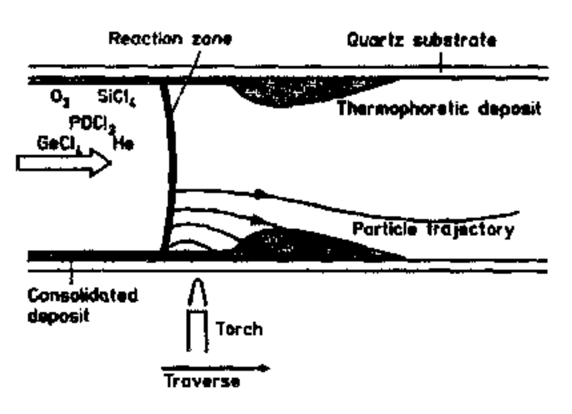



图 15-14 MCVD 中颗粒形成和热泳沉积

### 15.3.6 等离子体化学气相沉积

· p. 768 ·

第二种管内工艺是等离子体化学气相沉积——PCVD(Kuppers 和 Lydtin,1980)。与MCVD相似,它在石英衬管内使用相同的反应剂,沉积后进行熔缩,再拉成光纤。然而,其管内反应剂的氧化是通过管内非等温微波等离子体的激发,而不是衬管外部的加热,如图 15-15 所示。此外,等离子体的产生要求气相反应剂的压力只有几个毛。一个在 2.45GHz 工作的微波腔,沿着衬管来回移动,促进化学反应的进行。然而它并不产生颗粒微尘,而是在管壁上直接沉积形成一个薄的玻璃层。另外,$GeO_2$ 和 $SiO_2$ 反应和沉积的效率都比 MCVD 高得多,接近 100%。由于等离子体没有潜热问题,其另一个优点是,特别是对于多模光纤预制棒,可以非常迅速地来回移动产生数百层的沉积。因此最后得到的沉积有非常光滑和精确的折射率分布,这对于将模间色散的最小化是很重要的。

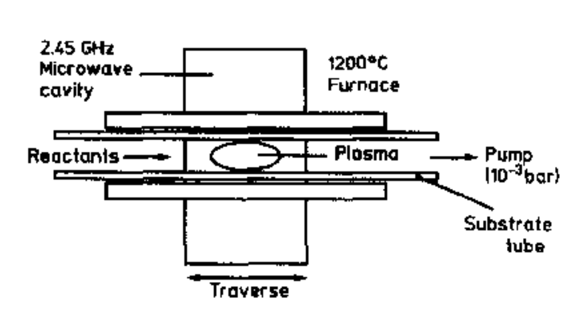



图 15-15 PCVD 工艺的示意图

## 15.4 光纤拉制

以上述方法制造的典型预制棒一般长约一米,直径介于 2—7.5cm。通过保持预制棒垂直,并将其末端加热到玻璃软化点温度以上,直到有玻璃滴滴下的方法将其拉制成直径为 125μm 的光纤。这里形成了一个缩径区,提供了向小直径的玻璃丝的转变。对玻璃丝进行均匀的牵引产生连续长度的光纤。在光纤接触到固体表面之前,运用高聚物涂覆来保护光纤,以防止擦伤和保持原始石英的固有强度。然后光纤被缠绕在卷筒上。

纤维拉制的基本原理是在光纤技术出现之前确立的。对光纤的严格要求需要工艺控制的改进,也需要了解拉丝条件对光学性能影响。目前对光纤的拉制能够做到不引入附加的损耗,并保持高强度,尺寸精度和均一性。

· p. 769 ·

拉丝塔的主要单元图示于图 15-16,它包括送棒机构,一个能达 1950—2200℃的加热炉,直径监测仪,聚合物涂覆装置,涂层固化单元,牵引辊和缠绕单元。加热炉一般是石墨电阻炉或无线电频率的氧化锆感应加热炉。前者要求惰性气氛保护,以防

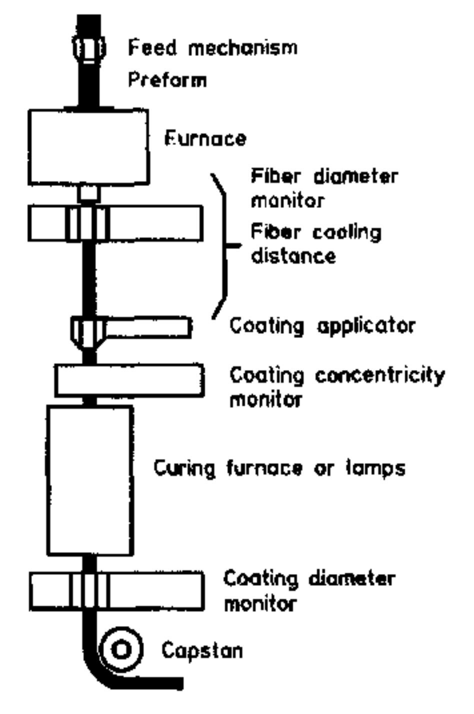



图 15-16 拉丝工艺简图

止石墨元件的氧化。氧化锆加热炉可以在空气中工作,但必须保持在1600℃以上,甚至在不使用时也是如此。这是由于氧化锆在此温度下晶相转变引起体积变化能造成应力诱导破裂。其优点是加热体放出很少的污染颗粒。

### 15.4.1 尺寸控制

光纤直径均匀度取决于对送棒速率的控制,预制棒的温度和拉力。较长(>100cm)光纤的直径波动可以由预制棒直径的变化、加热炉温度的飘移及送棒和牵引辊马达的速率变化所引起。由热扰动引起缩径区温度的波动可导致较短长度周期上的直径变化。这可通过对加热炉内对流和不均匀气流的控制,及对声和机械振动的控制来最小化。位于加热炉下部的直径检测仪向牵引辊提供反馈以调整拉力,保持光纤直径的恒定。

### 15.4.2 强度

尽管石英固有强度极高,约14GPa,但实际上长光纤由于起应力集中点作用的机械裂纹(见本卷13章)使其变得相当脆弱。给定长度光纤的强度是其中最严重裂纹的反映。裂纹来自于化学侵蚀,或预制棒和光纤与固体材料的接触造成的机械擦伤。由预制棒机械擦伤导致的强度下降可通过拉纤前对预制棒进行火法抛光来消除,但加热炉元件引入的灰尘会降低强度。过滤空气获得从加热炉到涂覆装置路径的洁净气氛能极大减小破损。

拉制后存在的裂纹并不立即引起破坏,引入疲劳概念后就知道裂纹需要一段时间的扩大。尽管其准确的机制尚未建立,但目前认为$OH^-$的侵蚀可使亚临界裂纹增长至发生破损的程度(DiMarcello 等人,1985)。诸如在干燥的气氛中拉制光纤,并对光纤表面涂气密涂层,可防止$OH^-$到达石英表面使疲劳最小化。因为光纤对疲劳的敏感性是解决光纤长期可靠性的主要问题,气密涂层技术是当前正在开发的技术。

### 15.4.3 聚合物涂覆

• p. 770 •

当光纤离开加热炉时,理想的情况是无裂纹,表面洁净。如果不立刻保护,暴露于空气中和直接接触都会迅速损害光纤表面。一旦光纤经充分冷却,便需进入一个装满液态聚合物的容器——涂料杯。当光纤从杯心底部出来以后,就在表面形成一层均匀的涂覆层,随后进行固化。最佳的涂料是能迅速交联的,例如热固化硅橡胶和紫外固化的氨基甲酸乙脂的丙烯酸盐,涂覆层的主要作用是保护光纤不被擦伤,但如果有颗粒存在、不同心或有缺陷的话,涂覆层会降低光纤的光学性质。否则涂覆层会在固化后产生不均匀的应力而增加光纤的损耗。低模量的涂覆层确实能够通过减小微弯损耗来改善光纤的光学性质,因为它能缓冲在成缆和铺设时给光纤带来的应力。

### 15.4.4 损耗

如上所述,在拉丝过程中光纤直径和涂覆层厚度的不均匀可能会引起光损耗的增加。这些是波导损耗,但也存在附加损耗机制。例如,高的拉丝张力会产生Si—O键的断裂而导致纯石英纤芯光纤损耗的增加。高拉丝温度也能引起缺陷,产生如有明确吸收带的低价锗的氧化物。固化涂层的紫外灯也会产生类似的锗氧缺陷。后一种缺陷可通过滤掉短紫

外光和采用紫外吸收的光纤涂层来控制。

## 15.5 外包层

目前拉丝技术和OVD,VAD,MCVD和PCVD等每一种工艺都已发展到所制备的多模光纤和单模光纤的损耗只由其主要组分——熔石英的本征性质所决定的水平。在这些工艺的初始阶段,每种只能制备能拉制约10km光纤的预制棒。然而,在单模光纤代替多模光纤的同时,发展了第三代光纤制造工艺。在多模光纤中,纤芯直径与光纤直径之比一般为0.5,而对单模光纤该值小于0.1。这样,由于小芯径使单模光纤预制棒的制棒时间被大大缩短。然而光纤的主要部分是来自衬管的玻璃,每根预制棒的大小受到衬管大小的限制。预制棒的尺寸可使用下面一种称为"外包层"的技术来增加。用常规的方法制备出一个大于纤芯尺寸的芯料预制棒后,增加外直径以获得恰当的比例。外直径的增加可以通过对预制棒套第二个石英管或利用它作为OVD或VAD的饵棒进行微尘淀积。这种工艺使气相淀积的预制棒拉制的光纤长度增加到100km。

### 15.5.1 溶胶-凝胶工艺

• p. 771 •

已有的单模光纤技术是基于在芯料预制棒上用石英管或微尘进行外包层,很自然地考虑用其它方法制造外包层材料。因为光纤的设计可使在半径30—40μm之外传播的光功率忽略不计(MacChesney等人,1985),故其它的外包层工艺特别有吸引力。这样由气相沉积制得的纤芯和包层只占光纤总质量的5%,而其余95%是用低质量和便宜的材料来制得。

#### 15.5.1.1 醇盐溶胶-凝胶工艺

合适的外包层材料可以由溶胶-凝胶和粉末形成技术来制备(见本卷第2章)。其中一种通常采用如$Si(OC_2H_5)_4$硅醇盐的化学前驱体,它在乙醇和酸性催化剂的存在下与水反应。溶胶被浇注人圆柱形模具,反应产物硅醇基团缩聚成丝状的硅氧烷凝胶网络。凝胶体干燥和致密化后形成石英玻璃的薄膜或块体。另外一种是用火焰水解获得的商品化胶体粉末,一般称为"熏石英",经机械压制(Dorn等人,1987)、离心分离(Buchmann等人,1988)或浇注(Shihata等人,1986)等方法形成块体。在最后这种方法中,将石英颗粒(一般为0.05—0.5μm)分散于水中形或溶胶。控制pH值或加人表面活性剂来促进静电或空间稳定化作用,抑制引起团聚作用的颗粒间吸引力。含60wt%的二氧化硅的分散胶体,在稳定化的力消散后浇注,由范德华吸引力使其凝胶化,很快形成半刚性块体。干燥后多孔石英块体被烧结成玻璃,这类似于OVD和VAD工艺中微尘台基的形成。

凝胶体的干燥伴随着由收缩和毛细管力产生的较大应力,通常它会引起块体的开裂。到目前为止,应用这种方法从醇盐制备和外包层管一样大小的块体还未获成功。然而由于有高纯的前驱体和加人掺杂的醇盐可改变玻璃的折射率,在制备全凝胶预制棒上已做了很多工作。具有高折射率纤芯,掺杂诸如$Ge(OC_2H_5)_4$醇盐的光纤,还未得到可与气相沉积技术得到的光纤相比的损耗,这是因为二氧化锗在液体中不溶解或以某些晶型沉淀出

来。通常的结果是致密化后含有气孔，折射率的升高仅出现在边缘，这可能是凝胶中存在的锗在烧结时都损失掉了。

醇盐法在制造石英纤芯和更低折射率包层的光纤上最为成功(Shibata 等人，1987)。$Si(OC_2H_5)_3F$ 的水解和缩聚过程由于引入了氟而降低了折射率。溶胶经浇注、凝胶化和干燥得到了表面积为 200—650$m^2/g$ 的多孔石英块体。这样高的表面积可以在低温含氟的气氛中致密化。结果得到一个折射率降低的掺杂石英管($\Delta=-0.62\%$)，在管心通以氧气流中熔缩。这是为了除去管内壁中的氟，使纤芯区具有比掺氟包层更高的折射率。损耗低达 0.4dB/km 的此类光纤已有报道。

15.5.1.2　胶体的溶胶-凝胶工艺

• p. 772 •

用胶体方法制备大块包层材料更为成功。其原料是工业熏石英如 Aerosil 的 OX-50(德国法兰克福 Degussa 公司)。与其它的胶体石英的区别是其具有较大的颗粒(平均粒径 40nm)。它是由火焰水解得到，类似于 OVD 和 VAD 中得到的微尘。

较大颗粒导致凝胶体具有较低的密度和较大的气孔尺寸。这样由于毛细管力下降，干燥应力减小了。此外，低的密度增强了反应气体如 $Cl_2$ 对多孔石英块体的渗透作用。在无污染含氯气氛的石英玻璃罩内致密化有利于除去诸如 $OH^-$、过渡金属和碱金属离子等在工艺过程中引入和起初就存在的杂质。注意，这种情形恰好与早期的双坩埚工艺相反，双坩埚工艺失败之处在于很纯的原料在工艺过程中遭到了污染。

如反应：

$$Fe_2O_3 + 2Cl_2 \rightarrow 2FeCl_2 + 3/2O_2 \qquad (15\text{-}11)$$

所指出的，使用低的氧分压气氛可加强过渡金属的净化。在隔绝空气的保护气氛中烧结时，氧分压可能应在 $10^{-6}$大气压范围内。这样，在 600℃和 1000℃之间，铁和其它杂质能有效地被除去(MacChesney 等人，1987b；Clasen，1988)。这一点通过故意对凝胶体用 1wt%的三氧化二铁污染得到证实。经过两步处理，脱水和致密化，残余铁含量只有 40ppb。

• p. 773 •

使用凝胶得到的材料来进行外包层工艺可使用两种方案完成，如图 15-17 所示。图左是棒管工艺，由凝胶制备的外包层管直接在芯棒上致密化(MacChesney 等人，1987a)。棒管工艺中的套管是通过对胶体石英分散、碾磨、浇注和凝胶化来制得。在去模并在空气中干燥后，将其套在芯棒上一起脱水，致密化并拉成光纤。在芯棒与凝胶制得的外包层套管之间必须得到一个没有气泡和其它缺陷的满意界面。通过对芯棒合适的清洁处理和在适当条件下致密化，最终的光纤损耗可以达到与初始芯棒一样低。在图右，湿凝胶被粉碎成颗粒状，送入氧等离子体喷灯，形成玻璃微滴沉积在芯棒上来代替浇注成型的套管(Fleming，1987)。这些颗粒的直径为 100μm，它们通过碰撞沉积在棒上，而不是通过微弱的热泳力。这样沉积效率就相当高。

尽管溶胶-凝胶或粉末法制备的光纤还未实现工业生产，但这项技术所必须的条件证明已经具备。

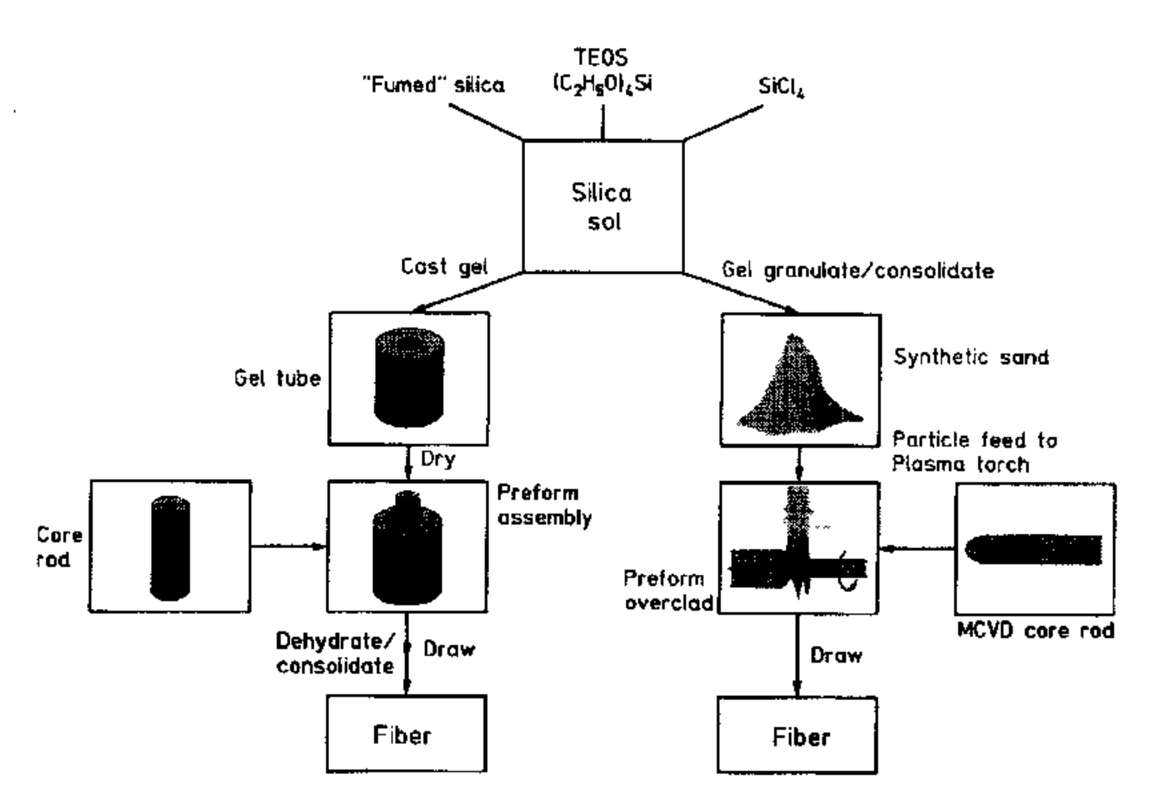



图 15-17 杂化的溶胶凝胶方案示意图。其将凝胶注入模具管中作为芯棒的外包层，或将凝胶粉碎后通过熔化-喷射在预制棒上完成外包层

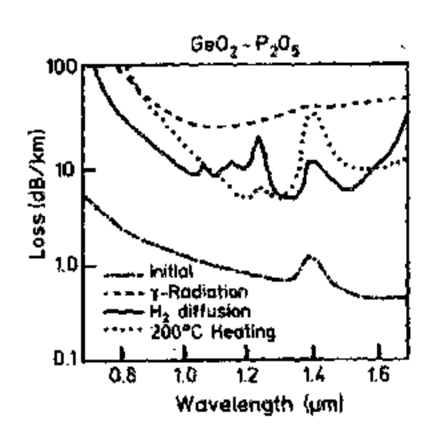
## 15.6 缺陷最小化

当通信光纤的制造已经能很好地被控制和了解时，可能会认为，余下的目标就是使光纤变得更便宜。其实不然。当工艺技术改进后，更为严格的可靠性和性能要求需要对工艺作进一步的改进。为了消除这最后百分之几 dB/km 的损耗及最大限度地减小 1.3 和 1.55μm 通信窗口的色散，以及为了获得理论上的光纤强度和保护光纤不受到诸如辐射及暴露于水和湿气这类环境的影响，就必须对石英的本性和工艺参数的影响有充分的了解。

潮气和分子水都能够很快地扩散穿过用来保护光纤不被划伤的聚合物涂履层。潮气侵蚀光纤的表面并降低其静态疲劳强度(Kurkjian 等人，1989)，而氢和电离辐射则产生缺陷中心导致光损耗增加。图 15-18 中给出了氢和辐射对 $GeO_2$-$P_2O_5$-$SiO_2$ 和 $GeO_2$-$SiO_2$ 芯光纤的影响(Itoh 等人，1986)。γ 射线使石英网络产生缺陷造成整个光谱区损耗的增加。结点间结合的氢分子在 1.0- 1.2μm 间带来几个明显的吸收峰，而氢与 $GeO_2$ 反应会导致宽带损耗。当温度高于 200℃，$H_2$ 与石英网络反应形成 $OH^-$ 基团，增加了 1.38μm 处的损耗。

• p.774 •

去除 $P_2O_5$ 曾一度作为辅助的工艺手段，以减轻由辐射和 $H_2$ 引起的蜕变。但主要的掺杂剂 $GeO_2$ 的存在，仍然是损耗的主要原因之一。因此阻止 $H_2$ 进入光纤是很重要的。由于



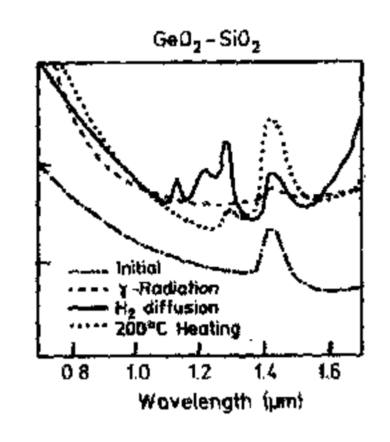



图 15-18 氢和辐射对(a)$GeO_2$-$P_2O_5$-$SiO_2$ 和(b)$GeO_2$-$SiO_2$ 芯光纤的影响,数据来自 Itoh 等人(1986)

聚合物涂覆层不能作为有效的扩散壁垒,为此开发了其它的密封涂覆层。它是在聚合物涂覆之前,对拉制过程中的新鲜的光纤表面进行化学气相沉积。曾使用过铝,SiC,$SiO_2$ 和 $TiO_2$ 薄膜(50--100nm),但无定形碳的涂层看来是最令人满意的(Huff 等人,1988)。这些致密的、无气孔薄膜使 $H_2$ 的渗透速度变得微不足道,同时也显著减小由静态和动态疲劳导致的强度下降(Kranz 等人,1988)。

## 15.7 有源和无源光纤器件

在前述的通信光纤发展中,评价成功的标准是玻璃介质在不与传输光和周围环境相作用的情况下有多好的表现。然而为了特定的目的,有可能故意地诱发一些相互作用。无源光纤器件如调制器、偏振器、隔离器和耦合器可由标准光纤或特种光纤来制得(Miller 和 Chynoweth,1979)。此外,可用光纤制成传感器来携带光信号来往于一个有源"光极"(Giallorenzi 等人,1982;Culshaw,1984;Arditty 等人,1989;Scheggi,1987)。在这种非本征传感器中,光纤仅传输传感器来往的光信号。有源光纤器件是一种本征传感器,它是利用玻璃或加到光纤中的特殊掺杂剂的活性。本征传感器利用的是光纤本身与环境相互作用,并调制一个光信号。如将稀土离子掺入到光纤芯中,就可以制得光纤激光器和放大器(Urquhart,1988)。这类有源光纤器件有许多光纤独特的优点,例如长的作用距离,小尺寸,高光强度和与电子载体不同的光载体。

### 15.7.1 光纤传感器

光纤传感器携带诸如光强度,偏振或位相等某些性质是恒定的光信号。光纤周围环境的扰动可以通过这类性质的波动检测出来。光强度是最容易调制和检测的性质。非本征传感器能够利用在光纤末端的法布里-珀罗腔测量声场,利用在波形板之间放置光纤产生的微弯测量张力,通过在结构部件中引入光纤测量环境变化,或利用光纤末端放置化学活性材料或将其作为涂覆层来测量化学变化。通过测量掺钕和掺铒的光吸收制造了本征传感器。这些离子有许多吸收带,它的基态热集居数随温度变化,因此可利用吸收光谱的变化来准确监测超过几百度的温度变化(Snitzer 等人,1983)。

• p. 775 •

相位调制可通过具有最大灵敏度的光纤干涉仪来检测(Dandrige 和 Kersey，1987)。例如光纤陀螺仪利用了这种检测机制。在光纤环中相反方向传播光束的干涉使检测精度超过 $10^{-4}$弧度，这是因为光在两臂中传播的距离不同。

利用了各种物理现象，如法拉第效应，电光效应和光弹效应的本征传感器可以用来测量应力和声场、磁场或电场的大小。这些现象可以用来产生偏振变化，用于光子器件。在光纤上使用特殊的活性涂层可使光纤与被测量的外场间的相互作用得到进一步的加强。例如声传感器可使用压电涂层改变传输光的位相。这些例子证明有无数的机制可用于纤维光学传感器，这个领域对材料科学仍然是一块丰饶的活跃天地。

光纤传感器领域有很广阔的发展潜力，但受到一些实际问题的困扰。由于长作用距离和高的光强度，光纤不仅对被测量的性质极为敏感，而且对于环境的影响也是如此。必须通过材料上的改进和更为灵巧的检测机制来克服这些限制因素。目前光纤传感器仅应用于利用它们小尺寸，不受电磁干扰和潜在的远程特性的一些领域。它们已经在强电场，腐蚀性环境和生物医学得到了应用。尽管有许多实验室里的演示，但普遍的应用主要受到热稳定性问题和费用的限制。

### 15.7.2 光纤激光器和放大器

光纤激光器和放大器(Urquhart，1988)，是利用光纤中被传输光的更复杂的扰动来工作的(见本卷 12 章)。如果光纤纤芯掺杂了像稀土离子这类的光激活元素，它除了传光之外，还可以作为激光工作介质。耦合入光纤纤芯的泵浦光激活玻璃中的激活离子并引起它们从基态向较高电子能级的粒子数反转，如图 15-19 所示。通过辐射跃迁返回到基态时发射出一个光子，这个过程可以是自发的，也可以是受激的。当激光波长的一个信号光子与处在激发态的一个离子相互作用时促使去激励作用，并发生受激发射。这样产生的第二光子与原来的光子位相相同。

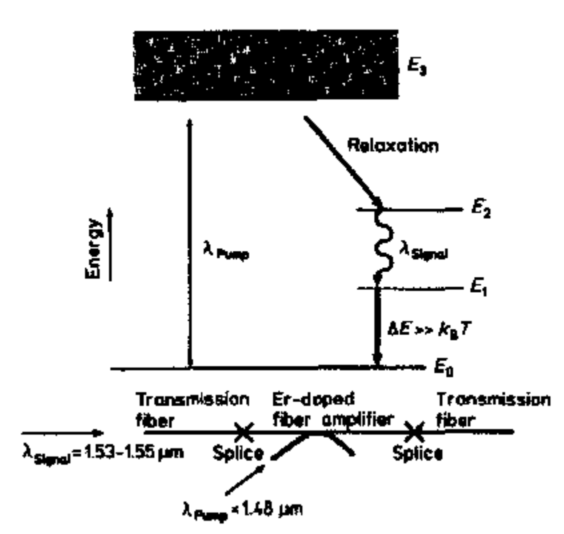



图 15-19 $Er^{3+}$离子的能级结构图和泵浦光被耦合入掺铒光纤的光放大器结构

• p. 776 •

在光纤两端放置半反射镜便成为激光器。它形成一个法布里-珀罗腔，在波长为腔长的整数分数时产生共振。稀土掺杂玻璃光纤激光器的优点在于泵浦光与激活剂之间相互作用距离长，光强高，可用激光二极管泵浦，并可应用于光通信中，与标准光纤相匹配。

光放大器可按图 15-19 中下半部分所示的器件制得。如果光信号(1.53μm)位于激活离子的发射带，信号光将使激发态的粒子数的减小，产生与入射信号光同位相的光子，使光信号得到放大。泵浦光通过定向耦合器来引入，所以如果有源光纤的几何结构与传输光

纤能相互匹配那是有利的。光纤放大器以低噪声,高带宽,高增益以及与光纤匹配使其比半导体放大器具有更优越的性能。

#### 15.7.2.1 稀土掺杂光纤的制造

稀土掺杂光纤可以用几种方法来制造。在 MCVD 工艺中,所需离子(通常是 $Er^{3+}$ 或 $Nd^{3+}$)的挥发性氯化物气相用加热衬管内的一个腔体来得到(Poole 等人,1985)。这种气相与 $SiCl_4$,$GeCl_4$,$Al_2Cl_6$ 和 $O_2$ 一起被带到反应区,生成芯料沉积物。以这种方式可得到浓度在 100 1000ppm 量级的稀土离子。但是,甚至少量稀土离子掺杂也会使石英产生分相,当有如 $Al^{3+}$ 等均质剂离子存在时则可得到改善。

第二种技术是对在 MCVD 衬管中沉积的、部分烧结的粉尘层用溶液进行掺杂(Townsend 等人,1987)。衬管浸入到含所需离子的溶液中,在含 $O_2$,He 和或许是 $Cl_2$ 的气氛中干燥和脱水。烧结后,衬管熔缩并拉制成光纤。另一种办法是,用溶液技术处理 VAD 中得到的粉尘棒(Gozen 等人,1988)。这里也是将圆柱形粉尘棒浸入到含稀土离子的溶液中,在含 $SOCl_2$ 或 $Cl_2$ 的气氛中干燥和脱水。在 1500℃附近烧结后,将预制棒进行外包层并拉制成光纤。粉尘棒也可以"浸"在炉温在 1000℃左右含稀土氯化物蒸气的气氛中来代替溶液。

对放大器最优化的努力集中于光纤的结构和芯料组成。放大器的效率看来可以通过将稀土掺杂剂集中在光强度最高的纤芯中心来改善。基质玻璃组成的变化能改变各能级的粒子数,特别是减少激发态吸收。如果激发的稀土离于受激发射产生的光子被激发态离子再吸收,集居在激光能级以上的能级,就发生这种现象。这种效应降低了 1.53μm$Er^{3+}$ 放大器的效率,破坏 $Nd^{3+}$ 在 1.3μm 的放大作用。正在研究的、可替代的基质玻璃是氟锆酸盐玻璃。

## 15.8 光纤用氟化物玻璃

• p. 777 •

对氟化物玻璃光纤的兴趣开始于 10 年以前,因为预计它们具有极低的损耗(见本卷第 8 章)。石英玻璃光纤的损耗最终要受到与 $\lambda^{-4}$ 成正比的瑞利散射的限制,使用透过延伸到红外区的材料则可获得改进。此外,有数据表明许多氟化物玻璃的散射系数应低于石英玻璃。Lines(1988)提出了可预测最小损耗波长值和相应的低损耗极限值的理论基础。图 15-20 是一些氟化物玻璃预期的最小损耗与波长的关系,并与石英玻璃进行了比较。

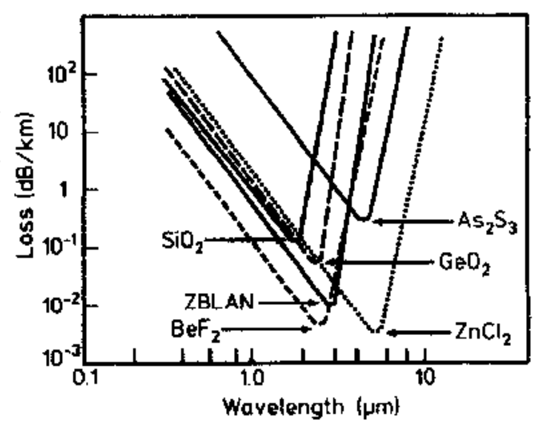


图 15-20 卤化物玻璃和石英玻璃光纤预期的最小损耗与波长的关系

早期的工作集中在 $BeF_2$ 玻璃上,但近期更多的精力集中在以 $ZrF_4$ 为基础的玻璃上(Poulain 等人,1977)。最常见的是称为 ZBLAN 的玻璃,它的典型组成为(mol%)

$50ZrF_4 20BaF_2 4LaF_3 3AlF_3 23NaF$。锆的浓度在50%  58%之间变化，可以没有碱，并可由其它的稀土代替镧，也可以加入像 $InF_3$ 和 $PbF_2$ 等的组分。

尽管预计的低损耗极限在 $10^{-2}$ ‥ $10^{-3}$dB/km 范围内，但目前得到的最低损耗仅略低于 1dB/km，并且只是几十米长度上的结果。过去 5 年在向更低损耗迈进的过程中未取得明显的进展。主要问题是原料的提纯和工艺过程中容易析晶。析晶的出现是因为在无 $BeF_2$ 存在时，氟化物玻璃不十分稳定，因此需要很快的冷却速率来抑制微晶的形成。此外，特别是除氧等杂质的工作也是相当重要的。升华技术和反应气氛工艺是有一些作用。但仍存在的一些锆氧化物导致散射损耗，其值比预期的低损耗值要高得多。

除了玻璃制备上的困难，长光纤的制备受到耐久性问题的困扰。必须保护材料在熔炼、浇注和拉制的过程中不与空气接触。为了这一点，设计了各种各样的新颖的办法。标准的办法是将包层玻璃熔体浇入一个圆柱形模具，使其边缘层固化。中心漏空后再注入芯料玻璃熔体。在芯-皮界面由潮气引起的晶化作用因被保持在析晶温度之上而受到抑制。

反应气氛法常用来抑制析晶和防止污染。有一种技术(Nakai 等人，1986)是在 $NF_3$ 气氛下用碳双坩埚。在 725℃下将 $NF_3$ 气体通入芯料和包层的熔体中以起纯化作用，再将温度降到 375℃，以 10—30mm/min 的速率从同心出口拉制长光纤。

• p. 778 •

尽管有这样或那样的新工艺，氟化物玻璃在获得能与石英玻璃相比较的性能上是没有成功，这使人们重新对其它的低本征散射的氧化物玻璃产生兴趣。钠铝硅酸盐玻璃一直被认为具有比石英玻璃低得多的散射损耗(Van Uitert 等人，1973)，但其在低损耗光纤的制备上还未成功。NaCl 比 $Na_2O$ 相对稳定也妨碍了用氯对这类玻璃进行净化和脱水。最近(Lines 等人，1989)证明钙铝酸盐玻璃具有低的散射损耗(0.04dB/km，而 $SiO_2$ 为 0.16dB/km)。因为其最低损耗位于 1.55μm 附近而不是在更远的红外波段，因此这种材料能与现在的通信系统相容。这类氧化物玻璃的工艺看来比氟化物玻璃的工艺更容易。然而，到目前为止，在发展具有这种理想性质的光纤上很少有真正的工作。

## 15.9 小　　结

本文力图描述那些已建成通信系统的材料。在开始对用传统玻璃制造工艺来制造光纤作了些尝试以后，玻璃态石英的气相沉积工艺得到了迅速的发展，并成为光通信的传输介质。工作继续向着光纤的极限制造工艺迈进，以获得最小的损耗和色散并保持其最佳的机械可靠性。用密封涂覆层保护之后，潮气和氢引起的侵蚀作用在很大程度上减小了。同时，用溶胶-凝胶技术制造廉价光纤和探索具有更优良性能的新型玻璃的研究也在进行。目前，主要的努力都花在了有源和无源光纤器件上。

从全文浮现出来一个事实是，玻璃态石英非常适合于光波导。其热膨胀，高的固有强度，在可见和红外波段的低吸收和散射损耗使石英作为光子材料就如同其母体硅作为电子材料一样合适、理想。利用电子工业开发的 $SiCl_4$，气相技术已制造出的最纯的材料，与电子工业应用的材料中百万分之几的杂质含量相比，其杂质含量仅在十亿分之几的水平。简单而高效的气相沉积技术不仅得到了所需的纯度和光学质量，也带来了能精确控制的波导结构的制造方法。

## 15.10 参考文献


Arditty, H.J., Dakin, J.P., Kersten, R.T. (Eds.) (1989), *Proc. 6th International Conf. on Optical Fiber Sensors*. Berlin: Springer Verlag.

Beals, K.J., Day, C.R. (1980), A Review of Glass Fibers for Optical Communication, *Phys. Chem. Glasses 21*, 5-19.

Buchmann, P., Geittner, P., Lydtin, H., Romanowski, G., Thelen, M. (1988), Preparation of Quartz Tubes by Centrifugational Deposition of Silica Particles, *Proc. 14th European Conf. on Opt. Comm., Brighton, UK*.

Clasen, R. (1988), Preparation of Glass and Ceramics by Sintering Colloidal Particles Deposited from the Gas Phase, *Glastech. Ber. 61*, 119-126.

Cohen, L.G. (1983), Ultrabroadband Single-Mode Fiber, *Tech. Proc. Conf. Opt. Fiber Comm., New Orleans, LA*.

Culshaw, P. (1984), *Optical Pibre Sensing and Signal Processing*. London: Peregrinus, P. Ltd.

Dandridge, A., Kersey, A.D. (1987), Overview of Mach-Zender Sensor Technology, *Proc. SPIE*, Vol. 985: *Fiber Optic and Laser Sensors*, p. 184.

DiMarcello, F.V., Kurkjian, C.R., Williams, J.C. (1985), Fiber Drawing and Strength Properties, in: *Optical Fiber Communications*, Vol. 1, Yi, T. (Ed.). New York: Academic Press.

Dorn, R., Baumgartner, A., Gutu-Nelle, A., Rehn, W.R., Schneider, S., Haupt, H. (1987), Glass from Mechanically Shaped Preforms, *Glastech. Ber. 66*, 79-32.

Edahiro, T., Kawachi, M., Sudo, S., Tomaru, S. (1980), Deposition Properties of High-Silica Particles in the Flame Hydrolysis Reaction for Optical Fiber Fabrication, *Jpn. J. Appl. Phys. 19*, 2047-2054.

Fleming, J.W. (1987), Sol-Gel Techniques for Lightwave Applications, *Tech. Digest, Conf. on Optical Fiber Comm., Reno, Nevada*, MH-1.

Giallorenzi, T.G., Bucaro, J.A., Dandrioge, A., Sigei, G.H., Jr., Cole, J.H., Rashleigh, S.C., Priest, R.G. (1982), Optical Fyber Sensor Technology, *IEEE J. Quantum Electronics QE-18*, 627-675.

Gozen, T., Kikukawa, Y., Yoshida, M., Tanaka, H., Shintani, T. (1988), Development of High $Nd^{3+}$ Content VAD Single Mode Fiber by Molecular Stuffing Technique, *Tech. Digest, Conf. Opt. Fiber Comm., New Orleans, LA*.

Huff, R.G., DiMarcello, F.V., Hart, Jr., A.G. (1988), Amorphous Carbon Hermetic Optical Fiber, *Comm. Conf., New Orleans, LA*.

Itoh, H., Ohmori, Y., Nakahara, M. (1986), Gamma-Ray Radiation Effects on Hydroxyl Absorption Increase in Optical Fibers, *J. Lightwave Tech. LT-4*, 437-7.

Izawa, T., Inagaki, N. (1980), Materials and Processes of Optical Fiber Fabricating, *Proc. IEEE*, 1184-1187.

Keck, D.B., Schultz, P.C., Zimar, F. (1973), *U.S. Patent 3737292*.

Kompfner, R. (1965), Optical Communications, *Science 150*, No. 3693, 149-155.

Kranz, K.S., Lemaire, P.J., Huff, R.G., DiMarcello, F.V., Walker, K.L. (1988), Hermetically Coated Optical Fiber: Hydrogen Permeation and Fatigue Properties, *SPIE 992*, 218-222.

Kuppers, D., Lydtin, H. (1980), Preparation of Optical Waveguides with the Aid of Plasma Activated Chemical Vapor Deposition at Low Pressures, *Topics in Current Chemistry*. Heidelberg: Springer Verlag, p. 109.

Kurkjian, C.R., Krause, J.T., Matthewson, M.J. (1989), Strength and Fatigue of Silica Optical Fibers, *IEEE J. Lightwave Tech. 7*, 1360-1370.

Lines, M.E. (1988), Theoretical Limits of Low Optic Loss in Multicomponent Halide Glass Materials, *J. Non-Cryst. Solids 103*, 265.

Lines, M.E., MacChesney, J.B., Lyons, K.B., Bruce, A.J., Miller, A.E., Nassau, K. (1989), Calcium Aluminate Glasses as Potential Ultralow Loss Optical Materials at 1.5-1.9 μm, *J. Non-Cryst. Solids. 107*, 251-290.

MacChesney, J.B., Jaeger, R.E., Pinnow, D.A., Ostermeyer, F.W., Rich, T.C., Van Uitert, L.G. (1973), *Phys. Lett. 23*, 340-341.

MacChesney, J.B., O'Connor, P.B., DiMarcello, F.V., Simpson, J.R., Lazay, P.D. (1974), Preparation of Low Loss Optical Fibers Using Simultaneous Vapor Phase Deposition and Fusion, *Xth Int. Congress on Glass, Kyoto, Japan*, pp. 6-40.

MacChesney, J.B., Johnson, Jr., D.W., Lemaire, P.J., Cohen, L.G., Rabinovich, E.M. (1985), Fluorosilicate Substrate Tubes to Eliminate Leaky-Mode Losses in MCVD Single-Mode Fibers with Depressed Index Cladding, *Tech. Digest, Conf. on Opt. Fiber Comm., San Diego, CA*, WH2.

MacChesney, J.B., Johnson, Jr., D.W., Fleming, D.A., Walz, F.W. (1987a), Hybridized Sol-Gel Process for Optical Fibers, *Electron. Lett. 23*, 1005-1007.

MacChesney, J.B., Johnson, Jr., D.W., Fleming, D.A., Walz, F.W., Komentani, T.Y. (1987b), Influence of Dehydration/Sintering Conditions on the Distribution of Impurities in Sol-Gel Derived Silica Glass, *Mat. Res. Bull. 22*, 1209-1216.

Midwinter, J.E. (1979), *Optical Fibers for Transmission*. New York: John Wiley.

Miller, S.E., Chynoweth, A.G. (Eds.) (1979), *Optical Fiber Telecommunications*. New York: Academic Press.

Nakai, T., Mimura, Y., Shinbori, O., Tokiwa, H. (1986), *Jpn. J. Appl. Phys. 25*, L704.

Pearson, A.D., French, W.G. (1974), Low Loss Glass Fibers for Optical Transmission, *Bell Laboratories Record 50*, pp. 103-106.

Poole, S.B., Payne, D.N., Ferman, M.E. (1985), Fabrication of Low Loss Optical Fibres Contain-

ing Rare Earth Ions, *Electron. Lett. 21*, 737 738.
Poulain, M., Chanthanasin, M., Lucus, J. (1977), *Mater. Res. Bull. 12*, 131.
Scheggi, A. M. (Ed.) (1987), Fiber Optic Sensors II, *SPIE Proc.*, Vol. 798.
Schultz, P. C. (1974), *J. Am. Ceram. Soc. 57*, 309.
Shibata, S., Kitagawa, T. (1986), Fabrication of $SiO_2-GeO_2$ Glass by the Sol-Gel Method, *J. Appl. Phys. 25*, L323–L324.
Shibata, S., Kitagawa, T., Horiguchi, M. (1987), Wholly Synthesized Fluorine-Doped Silica Optical Fibers by the Sol-Gel Method, *Tech. Digest, 13th European Conf. on Opt. Comm., Helsinki, Finland.*
Simpkins, P. G., Kosinski, S. G., MacChesney, J. B. (1979), Thermophoresis: The Mass Transfer Mechanism in Modified Chemical Vapor Deposition, *J. Appl. Phys. 50*, 5676–5681.
Snitzer, E., Morey, W. W., Glenn, W. H. (1983), Fiber Gptic Rare Earth Temperature Sensor, *IEE Publication 221*, 79–81.
Townsend, J. E., Poole, S. B., Payne, D. N. (1987), Solution-Doping Technique for Fabrication of Rare-Earth-Doped Optical Fiber, *Electron. Lett. 23*, 329–331.
Urquhart, P. (1988), Review of Rare Earth Doped Fibre Lasers and Amplifiers, *IEEE Proc. 135*, 385–405.
Van Uitert, L. C., Pinnow, D. A., Williams, J. C., Rich, T. L., Jaeger, R. E., Grodkiewicz, W. H. (1973), Borosilicate Glasses for Fiber Optical Waveguides, *Mat. Res. Ball. 8*, 469–476.
Walker, K. L., Geyling, F. T., Nagel, S. R. (1980a), Thermophoretic Deposition of Small Particles in Modified Chemical Vapor Deposition Process, *J. Am. Ceram. Soc. 63*, 96–102.
Walker, K. L., Harvey, J. W., Geyling, F. T., Nagel, S. R. (1980b), Consolidation of Particulate Layers in the Fabrication of Optical Fibers Preforms, *J. Am. Ceram. 63*, 92–96.
Walker, K. L., MacChesney, J. B., Simpson, J. R. (1981), Reduction of Hydroxyl Contamination in Optical Fiber Preforms, *Tech. Digest 3rd Int. Conf. on Integ. Optics and Opt. Fiber Comm., San Francisco, CA*, pp. 86–88.
Wood, D. L., Walker, K. L., MacChesney, J. B., Simpson, J. R., Csencits, R. (1987), The Germanium Chemistry in the MCVD Process for Optical Fiber Fabrication, *J. Lightwave Tech. LT-5*, 277–283.

## 一般阅读资料

Chai Yeh (1990), *Handbook on Fiber Optics: Theory and Applications*. New York: Academic Press.
Fleming, J. W., Sigel, G. H., Takahashi Jr., S., France, P. W. (1989), *Optical Fiber Materials and Processing*, Vol. 172. Pittsburgh, PA: Materials Research Society.
Li, T. (Ed.) (1985), *Optical Fiber Communications*, Vol. I. Orlando, FL: Academic Press.
Miller, S. E., Chynoweth, A. G. (Eds.) (1979), *Optical Fiber Telecommunications*. New York: Academic Press.
Miller, S. E., Kaminow (Eds.) (1988), *Optical Fiber Telecommunications II*. Boston: Academic Press.
Nagel, S. R., Fleming, J. W., Sigel, G. H., Thompson, D. A. (Eds.), *Optical Fiber Materials and Properties*, Vol. 88. Pittsburgh, PA: Materials Research Society.
Suematsue, Y. (Ed.) (1982), *Optical Devices and Fibers*. Amsterdam: North Holland.

# 索　引